COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 NOVEMBRE 1897,

PRÉSIDENCE DE M. A. CHATIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE. — *Réaction de l'hydrogène sur l'acide sulfurique.* Note de M. **Berthelot**.

« Dans le cours de mes expériences sur la formation de l'eau, j'ai été conduit à examiner la réaction de l'hydrogène sur l'acide sulfurique. C'est là une réaction fort importante, en pratique comme en théorie. En effet, l'acide sulfurique concentré est continuellement employé, tant sous forme liquide que sous forme d'imbibition dans la pierre ponce, pour dessécher les gaz, et l'hydrogène en particulier. Plusieurs déterminations de poids atomiques ont été effectuées en réduisant certains oxydes métalliques par l'hydrogène sec et en pesant l'eau formée. Dans d'autres cas, on se sert du même acide pour dessécher les gaz conservés sur le mercure.

» Une première expérience a été exécutée à 250° (six heures), avec

$0^{gr},50$ SO^4H^2 (bouilli) et $11^{cc},0$ H^2, en tube scellé. Tout l'hydrogène a été absorbé, avec production d'eau et d'acide sulfureux :

$$SO^4O^2 + H^2 = SO^2 + 2H^2O.$$

» J'ai également opéré à la température ordinaire. On peut faire passer un courant lent d'hydrogène pendant une heure à travers l'acide sulfurique concentré, sans qu'il se dégage une proportion d'acide sulfureux sensible à la balance, c'est-à-dire capable d'accroître le poids d'un tube à potasse placé à la suite. Cependant, si l'on prolonge le contact entre l'acide et l'hydrogène, la réaction s'effectue. $3^{gr},7$ SO^4H^2, en présence de 16^{cc} d'hydrogène, ont été renfermés dans un tube de verre scellé et l'on a abandonné le tube à lui-même, dans une obscurité complète, pendant deux mois (juin-juillet), la température ayant varié entre $+27°$ et $+19°$. Au bout de ce temps, 75 centièmes de l'hydrogène avaient été absorbés.

» La lumière n'exerce pas d'influence notable sur cette réaction; en effet, dans un tube pareil exposé tous les jours au soleil, l'absorption de l'hydrogène a été trouvée voisine de 70 centièmes. La réaction n'était pas d'ailleurs terminée.

» Cette réaction n'a pas lieu avec l'acide sulfurique étendu.

» Ces expériences ne doivent pas être exécutées sur le mercure; ce métal étant attaqué par l'acide sulfurique concentré, ainsi qu'il sera dit dans une autre Note.

» J'ai recherché si la réaction de l'hydrogène sur l'acide sulfurique était accompagnée par une combinaison simultanée de l'hydrogène et de l'oxygène : il suffit d'opérer en présence du mélange tonnant.

» On a mis $1^{gr},80$ SO^4H^2 en présence de $10^{cc},6$ H^2 et $5^{cc},3$ O, en tube scellé. Au bout de deux mois (juin, juillet), à la température ordinaire et à la lumière, il avait disparu $7^{cc},7$ d'hydrogène, c'est-à-dire 73 centièmes, et $1^{cc},7$ d'oxygène, c'est-à-dire 30 centièmes. La dose d'hydrogène absorbé est ici sensiblement la même qu'en l'absence de l'oxygène; dès lors l'absorption de l'oxygène peut être attribuée à une oxydation de l'acide sulfureux, résultant de la réaction exercée par l'hydrogène sur l'acide sulfurique.

» Dans l'obscurité, la dose d'oxygène disparu a été à peu près la même.

» Voici maintenant une expérience faite à 250°. $0^{gr},60$ de SO^4H^2; 11,0 d'hydrogène; 5,6 d'oxygène; tubes scellés (cinq heures). Tout l'hydrogène a disparu, et seulement 5 centièmes de l'oxygène initial. Ce résultat, comparé aux précédents, indique que l'oxydation de l'acide sul-

fureux par l'oxygène est plus lente que la réduction de l'acide sulfurique par l'hydrogène.

» Cette oxydation paraît avoir lieu d'une façon plus marquée aux dépens de la portion d'acide sulfureux formé aux dépens de SO^4H^2 et qui y demeure dissous, qu'aux dépens de la portion demeurée gazeuse. En effet, le mélange suivant : $H^2 = 12^{cc},8$; $O = 6,0$; $SO^2 = 42^{cc},4$; en tube scellé; étant chauffé à 100° pendant vingt-quatre heures, n'a donné lieu à aucune diminution de volume. Rappelons qu'un mélange pareil, chauffé à 280° (vingt-quatre heures), a donné lieu à une diminution de volume de 15 centièmes sur l'oxygène, l'hydrogène restant intact; il s'est formé du sulfate de soude aux dépens du verre.

» Pour achever de caractériser les phénomènes, ajoutons que l'hydrogène et le gaz sulfureux secs, étant mis en présence dans les rapports de volumes suivants : $H^2 + 3SO^2$ et $3H^2 + SO^2$, n'ont donné lieu à aucune réaction, ni à 100° (vingt-quatre heures), ni à 280° (vingt-quatre heures).

» Ajoutons, comme complément de cet ordre de réactions, que l'acide azotique hydraté, $AzO^3H + 2H^2O$, n'est pas attaqué par l'hydrogène, en tubes scellés; ni à froid, avec le concours d'une vive lumière pendant plusieurs heures; ni à 100° (vingt-quatre heures). Il en serait autrement de l'acide privé d'eau, AzO^3H.

» Le moment est venu d'indiquer les prévisions de la théorie, relativement à la réaction directe de l'hydrogène sur l'acide sulfurique concentré, à la limitation de cette réaction et à l'inactivité de l'hydrogène sur l'acide sulfurique étendu.

» Soit d'abord la réaction de l'hydrogène sur l'acide concentré :

$$SO^4H^2 + H^2 = SO^2 + 2H^2O.$$

Elle dégagerait

$$-192^{Cal},2 + 207^{Cal},3 = +15^{Cal},1;$$

en supposant l'acide sulfureux gazeux et l'eau liquide et libre, ce qui établit la correspondance des états physiques des produits avec ceux des composants. Dans le cas où l'on opère en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, la chaleur dégagée est accrue par la combinaison de l'eau avec l'excès d'acide sulfurique pour former des hydrates; combinaison qui dégage $+7^{Cal},5$ par molécule d'eau, H^2O, mise en présence de 100 parties en poids d'acide sulfurique concentré, d'après mes expériences; soit $+15^{Cal},0$ pour $2H^2O$.

» L'excès de chaleur, développé par la réaction d'une petite quantité

d'hydrogène sur une dose considérable d'acide sulfurique, serait ainsi porté, pour chaque molécule d'hydrogène, H^2 disparue, à $+ 30^{Cal},1$.

» Il est essentiel d'ajouter qu'à la température ordinaire, et même à 100°, cette réaction ne saurait être poussée jusqu'à la décomposition complète de l'acide sulfurique, parce que la dissolution de l'eau formée dans l'acide non décomposé finirait par diluer ce dernier, jusqu'au point où la poursuite de la réaction deviendrait impossible. En effet, l'hydrogène n'exerce à froid aucune réaction sur l'acide sulfurique étendu.

» Ce dernier résultat expérimental s'explique d'ailleurs parce que la dilution de l'acide change le signe thermique de la réaction, la chaleur de formation par les éléments de l'acide sulfurique étendu surpassant la somme de celles du gaz sulfureux et de l'eau. En effet :

» La formation du système :

$$+ SO^4H^2 \text{ liquide étendu} + H^2 \text{ gaz, dégage } + 210^{Cal},1,$$

tandis que celle du système équivalent :

$$2H^2O \text{ liquide} + SO^2 \text{ gaz, dégage} + 207^{Cal},3.$$

» De là la stabilité relative de l'acide sulfurique étendu à l'égard des actions réductrices; stabilité supérieure à celle de l'acide concentré, à cause de l'énergie perdue dans l'hydratation de ce dernier. C'est d'ailleurs là un fait général pour les acides forts, susceptibles de donner naissance à des hydrates définis; leur stabilité croît par le fait de leur union avec l'eau (¹). »

CHIMIE. — *Influence de l'oxygène sur la décomposition des hydracides par les métaux et spécialement par le mercure.* Note de M. **Berthelot.**

« En général, on considère le mercure des cuves sur lesquelles on récolte et manipule les gaz comme incapable d'exercer à leur égard une action chimique, si ce n'est sur certains gaz exceptionnels, tels que le chlore et ses composés oxygénés, l'ozone, les acides nitreux et hypo-nitrique, le gaz iodhydrique, gaz qui attaquent immédiatement ce métal. Cependant, il existe quelques gaz susceptibles d'une attaque lente, tels que les gaz bromhydrique et sélénhydrique, d'après mes expériences. Au con-

(¹) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 145 et suiv., p. 157, 503, 529, etc.

traire, les gaz chlorhydrique et sulfhydrique purs ne réagissent pas sur le mercure à froid ([1]). Mais il en est autrement en présence de l'oxygène : j'ai déjà signalé le fait en passant et j'ai eu récemment l'occasion d'y revenir plus en détail, dans des observations qu'il me semble utile de publier.

» 1. HCl gaz pur sur le mercure. Attaque nulle à froid, même au bout d'un temps très long (plusieurs années). D'après mes anciens essais, la réaction en tubes scellés n'a pas encore lieu à 400°, mais seulement vers 550° ([2]).

» 2. HCl + O gazeux, en tubes scellés, sans mercure. D'après mes anciens essais ([3]), la réaction n'a lieu qu'à une température supérieure à 500°.

» 3. $HCl = 12^{cc},4$; $O = 6^{cc},4$, gaz sec ; sous la pression normale à 21°, dans une éprouvette graduée ; sur le mercure à froid. L'action est lente et progressive. Au bout de dix jours, tout le gaz chlorhydrique a sensiblement disparu et il reste seulement $2^{cc},9$ d'oxygène ; c'est-à-dire que $3^{cc},5$ de ce gaz ont été absorbés.

» D'après la réaction

$$2HCl + O + 2Hg = 2HgCl + H^2O,$$

le rapport équivalent entre 2HCl et O répondrait à une absorption du quart de ce dernier, soit $3^{cc},1$. Il y a donc eu un excès d'un huitième, c'est-à-dire que le composé blanc qui prend naissance renferme quelque dose d'oxychlorure. La réaction exprimée par l'équation ci-dessus dégage

$$-44^{Cal} + 62,6 + 69 = +87^{Cal},6;$$

elle est donc fortement exothermique : cependant c'est une réaction lente.

» Elle est très manifeste dans la plupart des flacons où l'on conserve le

---

([1]) On pourrait penser qu'il en est autrement, à cause de l'aspect des flacons de verre bouchés où l'on conserve ces gaz recueillis sur le mercure et qui en retiennent quelques globules. En effet, ces flacons ne tardent pas à laisser apparaître à leur intérieur un léger enduit, blanc dans le cas du gaz chlorhydrique ; noir dans le cas du gaz sulfhydrique. Mais cette réaction porte sur si peu de matière qu'elle ne change pas le volume des gaz d'une manière appréciable, d'après des mesures exactes. Aussi cet enduit est-il attribuable aux traces d'air qui demeurent adhérentes, quoi qu'on fasse, aux parois du verre. Une fois produit, il n'augmente pas et le mercure inattaqué conserve son éclat, même après un temps et une agitation considérables. Il en serait autrement si les gaz étaient mêlés d'air.

([2]) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 525.

([3]) *Ibid.*, p. 500.

gaz chlorhydrique récolté sur le mercure; les bulles d'air restées adhérentes aux parois donnant naissance au chlorure mercureux.

» La présence de l'eau n'empêche pas cette réaction, mais elle la ralentit. En effet

» 4. $HCl = 200^{cc}$ ont été additionnés de quelques gouttes d'eau, sur le mercure : ce qui a réduit le volume gazeux, à 62^{cc}, à 21°. On a ajouté de l'oxygène. Au bout de dix jours, il s'était absorbé $4^{cc},2$ de ce gaz; l'action étant bien plus faible que dans l'essai précédent, si l'on tient compte de la différence des proportions de HCl.

» 5. $HCl + 8H^2O = 4^{cc},4$. — C'est une dissolution dans laquelle la tension du gaz HCl est très faible à 21°. On la met en présence de $10^{cc},4$ d'oxygène sur le mercure. La formation du chlorure mercureux est beaucoup plus lente. Au bout de dix jours, $1^{cc},3$ d'oxygène a été absorbé. Cet affaiblissement de l'action répond à la diminution de l'énergie qui la détermine, laquelle répond seulement à $+52^{Cal},8$ au lieu de $+87^{Cal},6$, c'est-à-dire qu'elle est diminuée d'un tiers.

» 6. Je me suis demandé si la chloruration du mercure, coïncidant avec l'absorption d'oxygène, aux dépens du gaz chlorhydrique, était susceptible de déterminer par entraînement la combinaison de ce même oxygène avec l'hydrogène. Mais l'hydrogène est demeuré intact, tant à froid (deux jours) qu'à 100° (sept heures).

» L'attaque du mercure par l'oxygène, avec le concours de l'acide chlorhydrique, est conforme à ce qui arrive à la plupart des métaux, même ceux qui ne décomposent pas cet acide directement à froid, tels que l'argent, ou qui ne le décomposent que lentement, tels que le plomb, ou le cuivre. Il suffit de déposer une goutte d'acide sur une lame de cuivre, en présence de l'air, pour voir se former aussitôt de l'oxychlorure de cuivre.

» Les chlorures métalliques et même alcalins, tels que le chlorure de sodium, déterminent à la température ordinaire une oxydation plus ou moins lente, mais facile à constater au bout d'un temps suffisant, du cuivre, du plomb, de l'argent, du mercure même à la limite, ainsi que j'ai eu occasion de le signaler; notamment dans l'étude des objets métalliques archaïques retirés de la terre ([1]). Toutes ces réactions sont établies par l'expérience; elles sont déterminées par la chaleur de formation des oxydes et oxychlorures et prévues par la Thermochimie.

» L'hydrogène sulfuré et l'oxygène secs étant mélangés sur le mercure,

---

([1]) *Annales de Physique et de Chimie*, 7e série, t. IV, p. 551.

ce métal est pareillement attaqué à froid, en vertu d'une action lente et continue, pourvu que l'on ait soin de laisser une large surface de mercure en contact avec les gaz et de renouveler très fréquemment cette surface par l'agitation. L'énergie auxiliaire, due à la chaleur de formation de l'eau

$H^2S + O + Hg = HgS + H^2O$, dégage......... $-4,8 + 10,6 + 69,0 = +74^{Cal},8$

intervient dans ces circonstances, comme dans la sulfuration de l'argent et de divers métaux au contact de l'air et dans une multitude d'autres cas, pour déterminer des réactions qui n'auraient pas lieu à cette température.

» On voit par là à quel point les lois expérimentales de la Thermochimie, même en tenant compte de certaines réserves, sont conformes avec l'ensemble des réactions générales de la Chimie. »

CHIMIE. — *Réaction directe de l'acide sulfurique sur le mercure à la température ordinaire.* Note de M. **Berthelot.**

« L'acide sulfurique concentré est employé d'ordinaire pour dessécher les gaz sur le mercure, son action étant regardée comme nulle à la température ordinaire; tandis qu'il est décomposé, comme chacun sait, avec formation d'acide sulfureux, à une température élevée. J'ai été conduit à modifier les opinions relatives à son inertie à froid par les observations que je vais rapporter.

» 1. L'acide sulfurique bouilli et amené au maximum de concentration [1], étant introduit à la température ordinaire (vers 20°) dans une éprouvette renversée sur le mercure et agité avec ce liquide, l'attaque peu à peu, sans dégagement de gaz visible. Au bout de quelques jours, et surtout après deux mois de contact avec agitation fréquente, l'acide renferme un sulfate de mercure dissous; le tout donne lieu à la précipitation d'un sel basique lorsqu'on l'étend d'eau. Le même acide, avant toute dilution, dégage de l'acide sulfureux, lorsqu'on le fait traverser lentement par un courant de gaz carbonique sec; cet acide sulfureux, déjà manifesté par son odeur, étant susceptible d'être suroxydé par l'iode dissous dans l'eau et de

(1) On trouve aujourd'hui, dans le commerce, un acide produit dans certaines fabriques et qui répond exactement à la formule SO^4H^2; tandis que l'acide bouilli contient une petite quantité d'eau en excès.

réduire le permanganate de potasse, en reformant, dans l'un et l'autre cas, de l'acide sulfurique (accusable à l'état de sulfate de baryte).

» En même temps que l'acide sulfureux et le sulfate de mercure prennent ainsi naissance, il apparaît une trace de sulfure noir de mercure, produit en vertu de quelque action secondaire.

» En raison de la faible proportion de ces divers composés, on pourrait être porté à les attribuer à la présence de quelque métal étranger. Mais cette opinion doit être écartée, le mercure employé étant très pur. En outre, l'action a pu être renouvelée à trois reprises sur un même échantillon de métal contenu dans un flacon, que l'on achevait chaque fois de remplir entièrement avec de l'acide sulfurique neuf, après avoir décanté le précédent avec le sulfure tenu en suspension.

» Quand la dose du sulfate est devenue suffisante, il se sépare en cristaux jaunâtres, lesquels renferment, uni ou mélangé au sulfate proprement dit, un composé complexe ; sans doute un composé de sulfate et de sulfure, de l'ordre de certains dérivés mercuriels aujourd'hui connus.

» Ces réactions interviennent pour concourir à la purification du mercure dans les vases dits *fontaines à mercure*, aujourd'hui usités dans les laboratoires et où le mercure est conservé sous une couche d'acide.

» Les réactions précédentes se développent seulement avec l'acide sulfurique au maximum de concentration. Il suffit d'ajouter à l'acide une petite dose d'eau pour qu'elle cesse : ce qui a lieu spécialement avec l'acide $SO^4H^2 + H^2O$.

» Cette différence d'action est attribuable à la perte d'énergie résultant de l'hydratation de l'acide sulfurique.

» En effet, la réaction fondamentale, accomplie à froid en présence d'un grand excès d'acide

$$Hg^2 + (2+n)SO^4H^2 = SO^4Hg^2 + SO^2 + (nSO^4H^2 + 2H^2O),$$

dégage

$$-386,2 + (175,1 + 69,3 + 13,8 + 15 = 397,4) = +11^{Cal},2.$$

» Mais, si la chaleur dégagée par l'union de l'eau avec l'acide sulfurique devenait négligeable, la somme des chaleurs mises en jeu changerait de signe. Ainsi s'explique pourquoi la réaction de l'acide étendu sur le mercure cesse de se manifester à la température ordinaire. »

ASTRONOMIE. — *Observation de l'essaim des Léonides faite à l'Observatoire de Paris, dans les nuits du* 13 *au* 14 *et du* 14 *au* 15 *novembre* 1897. Note de M. **Lœwy**.

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie le résultat de nos efforts pour l'observation des étoiles filantes de l'essaim météorique des Léonides, en connexion si étroite avec la comète I de 1866. On sait que la masse la plus importante de cet essaim rencontre la Terre tous les $33^{ans},25$.

» Le résultat de l'exploration du Ciel n'a pu être satisfaisant, car les circonstances ont été particulièrement défavorables. D'une part, d'énormes couches de nuages ont empêché d'une manière à peu près complète la visibilité de ces corpuscules. D'autre part, l'éclat de la Lune les rendait difficiles à apercevoir même au moment des rares éclaircies.

» Toutefois la chute d'étoiles filantes ne paraît pas avoir été abondante dans la nuit du 13 au 14, car, dans une belle éclaircie qui s'est présentée entre 4^h et 5^h du matin, il n'y a eu que peu de passages à noter. La nuit du 14 au 15 a été encore plus mauvaise ; elle a été pluvieuse et le ciel est resté presque entièrement voilé. Malgré ces conditions si fâcheuses, les cinq observateurs (MM. Bigourdan, Puiseux, Mlle Klumpke, MM. Boinot et Le Morvan), chargés de l'observation de ce phénomène intéressant, ont pu, grâce à quelques embellies, signaler l'apparition d'une vingtaine de ces météores. »

CRYOSCOPIE. — *Influence de la surfusion sur le point de congélation des dissolutions de chlorure de potassium et de sucre*. Note de M. **F.-M. Raoult**.

« On sait que, entre l'abaissement correct C du point de congélation d'une dissolution et l'abaissement C', observé après une surfusion S, il existe la relation suivante :

$$(1) \qquad C = C'(1 - KS),$$

dans laquelle K est une quantité qui dépend de l'appareil et de la méthode d'observation.

» Les expériences que j'ai publiées dernièrement (*Comptes rendus* du 26 avril 1897) ont montré que, pour les dissolutions aqueuses de chlorure

de sodium et d'alcool, et toutes choses égales d'ailleurs, la valeur de K n'est pas constante, comme on l'admet généralement; mais qu'elle varie sensiblement avec la concentration. Celles dont je vais rendre compte aujourd'hui montrent qu'il n'en est pas de même pour les dissolutions aqueuses de chlorure de potassium et de sucre de canne.

» Ces nouvelles expériences ont été exécutées avec le même appareil, suivant la même méthode et avec les mêmes précautions minutieuses que les précédentes (*Comptes rendus* du 20 avril 1897).

Nature du corps dissous dans l'eau.	P poids du corps dissous dans 100gr d'eau.	C abaissement correct pour S = 0°.	$\frac{C}{P}M$ abaissement moléculaire pour S = 0°	K effet d'une surfusion de 1° sur un abaissement de 1°.
Chlorure de potassium (M = 74,5).	gr 7,460	° 3,2864	32,82	0,013
	3,590	1,6012	32,24	0,014
	1,766	0,7991	33,72	0,013
	0,875	0,4007	34,12	0,014
	0,436	0,2006	34,62	0,013
	0,2171	0,1031	35,38	0,011
	0,1080	0,0509	35,11	0,013
Sucre de canne (M = 342)..	34,565	2,0897	20,79	0,015
	17,292	0,9892	19,59	0,016
	8,550	0,4806	19,22	0,016
	4,2756	0,2372	18,97	0,015
	2,2311	0,1230	18,85	0,016
	0,9729	0,0532	18,70	0,015

» Ce Tableau montre que les *abaissements moléculaires* de congélation varient d'une façon fort différente avec la concentration, pour le chlorure de potassium et pour le sucre de canne.

» Pour le CHLORURE DE POTASSIUM, les abaissements moléculaires croissent, quand la dilution augmente, suivant une courbe qui se relève très rapidement, à partir du moment où les abaissements du point de congélation deviennent inférieurs à 0°,5. Ils semblent tendre vers la limite 36,4. Tout se passe donc ici à peu près comme je l'ai dit pour le chlorure de sodium (*loc. cit.*). Ces résultats sont presque identiques avec ceux qui ont été récemment obtenus par M. Abegg (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. XX; 1896) et par M. Loomis (*Physical review*, janvier 1897). Par contre, ils diffèrent beaucoup de ceux de M. Ponsot (*Annales de Chimie et de Physique*, janvier 1897).

» Pour le SUCRE DE CANNE, les abaissements moléculaires diminuent quand la dilution augmente. Si l'on prend les abaissements du point de congélation pour abscisses et les abaissements moléculaires pour ordonnées, ceux-ci viennent se placer sur une ligne droite, qui coupe l'axe des ordonnées au point 18, 72. L'abaissement moléculaire correct du sucre de canne est donc 18,72.

» La différence entre ces derniers résultats et ceux que j'ai publiés en février 1892 (*Comptes rendus*, t. CXIV), relativement au sucre de canne, provient, en premier lieu, de ce que j'ai présenté ces derniers sans aucune correction. « Je n'ai fait, disais-je, qu'une seule observation sur chaque « dissolution, et c'est le résultat de cette observation que je rapporte. » Elle provient, en second lieu, de ce que le degré d'approximation que j'atteignais alors était seulement de $\frac{1}{500}$ de degré. Il est facile de voir, en effet, qu'une erreur de $0^{\circ},002$ peut complètement changer la signification des résultats, dès que les abaissements deviennent inférieurs à $0^{\circ},1$.

» En définitive, il est maintenant démontré, pour moi, que les abaissements moléculaires du chlorure de potassium et du sucre, comme ceux du chlorure de sodium et de l'alcool, ont des valeurs limites conformes aux prévisions de M. Arrhénius.

» Relativement à la valeur du coefficient K, il y a lieu de remarquer que, dans le Tableau précédent, cette quantité est sensiblement constante et se rapproche beaucoup de celle qu'on peut calculer, pour les dissolutions étendues, à l'aide d'une formule générale que j'ai publiée autrefois (*Revue scientifique* du 29 mai 1886, p. 683). Cette formule peut être mise sous la forme suivante :

$$(2) \qquad K = \frac{1}{80}\left(1 + \frac{r}{R}\right) \pm \left(1 + \frac{r}{R}\right)\frac{t}{T} \times \frac{1}{S \times 80}.$$

» Dans le second membre de cette expression, le premier terme donne l'effet calorifique dû à la formation de la glace, et le second l'effet dû au rayonnement et aux autres causes.

» (80 est la chaleur de fusion de la glace ; S, la surfusion ; *r*, la masse en eau de la partie mouillée de l'éprouvette cryoscopique, du thermomètre et de l'agitateur ; R, la masse en eau du liquide cryoscopé ; *t*, le temps qui s'écoule depuis le commencement de la congélation jusqu'à ce que le thermomètre soit devenu à peu près stationnaire ; T, le temps nécessaire pour que l'éprouvette cryoscopique se refroidisse ou s'échauffe de 1° par rayonnement.)

» Si l'on remarque que le temps t est proportionnel à la surfusion S, on peut écrire

$$t = qS,$$

q étant une constante.

» D'autre part, le temps T est inversement proportionnel à la différence entre la température de l'éprouvette cryoscopique et la température convergente. Or, pendant le temps t, la température moyenne de l'éprouvette est *inférieure* à la température convergente de $\frac{S}{2}$. On a donc

$$T = \frac{2Q}{S},$$

Q étant une constante.

» Introduisant ces valeurs dans l'équation (2), il vient

$$(3) \qquad K = 0,0125\left(1 + \frac{r}{R}\right)\left(1 - \frac{qS}{2Q}\right).$$

relation qui exprime la valeur de K dans les circonstances où j'opère.

» Dans mon appareil : $q = 0',5$ (au plus); $Q = 55'$; $r = 12^{gr},5$; $R = 125^{gr}$.

» Remplaçant, dans cette dernière formule (3), les lettres par les valeurs précédentes, il vient

$$(4) \qquad K = 0,01375 - 0,00006 \times S.$$

» Comme S ne dépasse jamais $1°,5$, le dernier terme, qui exprime l'influence du rayonnement, est négligeable et il reste finalement

$$K = 0°,01375.$$

» Cette valeur théorique de K se confond pratiquement avec la valeur moyenne 0,014 donnée, pour cette même quantité, par les expériences précédentes sur les dissolutions de chlorure de potassium et de sucre. Par contre, elle s'écarte de 0,005, tantôt en plus, tantôt en moins, des valeurs expérimentales que je lui ai trouvées antérieurement (*loc. cit.*) pour les dissolutions de chlorure de sodium et d'alcool. Cela prouve que, pour ces dernières dissolutions, les conditions requises pour que la formule (2) soit exacte ne sont pas complètement réalisées, ou qu'il s'est introduit dans les expériences quelque petite erreur proportionnelle à la surfusion. La variation de K n'en reste pas moins réelle et elle montre qu'on ne peut pas toujours, avec une entière confiance, corriger l'effet de la surfusion à l'aide

de la formule (1), en donnant au coefficient K une valeur constante. Il faut remarquer, toutefois, que l'erreur ainsi commise est trop faible pour changer sérieusement la signification des résultats. Elle n'atteint pas, en effet, *un millième* de degré. C'est ce dont il est facile de s'assurer à l'aide des données que j'ai publiées relativement aux dissolutions de chlorure de sodium (*Comptes rendus* du 28 septembre 1896 et du 26 avril 1897).

» Quelles que soient les causes qui, dans les expériences en question, ont pu se joindre à la formation de la glace pour modifier le point de congélation, leur effet est (comme chaque expérience le démontre) proportionnel à la surfusion. Les points de congélation, obtenus par ma méthode graphique, n'en restent donc pas moins tout à fait corrects, ainsi que les abaissements moléculaires qui s'en déduisent.

» Je n'ai pas fait de réponse directe aux dernières critiques de M. Ponsot (*Comptes rendus* du 31 mai 1897, p. 1229 et 1230), parce que je ne les ai pas comprises ; je pense que cette Note pourra en tenir lieu. »

M. Albert Gaudry, en présentant à l'Académie une Note paléontologique, s'exprime en ces termes :

« J'ai l'honneur d'offrir à l'Académie une Note sur *La dentition des ancêtres des Tapirs*. Notre confrère M. Filhol a fait d'intéressantes recherches sur ces animaux. L'étude comparative de leurs dentitions me semble confirmer la croyance que les Mammifères ont eu à l'origine des dents molaires moins compliquées, plus petites que de nos jours. Leur complication, leur agrandissement se sont produits successivement pendant que se déroulaient les temps tertiaires. On observe des passages insensibles entre les prémolaires supérieures qui sont triangulaires et n'ont qu'une seule crête antérieure, celles où apparaît un rudiment du denticule interne de la crête postérieure, celles où se montre un rudiment du denticule médian de la même crête, celles où ces rudiments se sont développés et unis, celles où les deux crêtes sont devenues semblables et chez lesquelles la forme est tout à fait quadrangulaire. Des changements analogues ont été signalés par les savants américains sur les fossiles tertiaires.

» Dire que les Mammifères vivant de végétaux avaient autrefois des mâchoires où la surface de mastication était moindre que chez les animaux actuels, c'est dire que sans doute ils consommaient moins d'aliments. Dans mon *Essai de Paléontologie philosophique* présenté l'année dernière à l'Académie, j'ai tâché de montrer que l'activité des êtres avait augmenté succes-

sivement à la surface du globe; les animaux herbivores n'étaient pas, au commencement de l'ère tertiaire, de grands coureurs comme ceux d'aujourd'hui. Il semble que l'augmentation de leur activité a été en proportion de l'augmentation de force que leur a donnée une plus abondante alimentation. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un de ses Membres, qui devra faire partie de la Commission de contrôle de la circulation monétaire, au Ministère des Finances.

M. **Henri Moissan** obtient la majorité des suffrages.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'intégration des équations de la chaleur.* Mémoire de M. **Le Roy**, présenté par M. Poincaré. (Extrait par l'auteur.)

(Commissaires : MM. Poincaré, Appell.)

« Les problèmes que j'étudie dans ce Mémoire ont une étroite analogie avec le problème de Dirichlet. Je démontre d'abord des *théorèmes d'existence*, par des méthodes imitées de celles qui servent à l'établissement du principe de Dirichlet. Je fais voir ensuite la possibilité de construire des *séries de solutions simples* qui fournissent une expression analytique explicite des solutions générales, conformément aux idées de Lamé.

» La première Partie est consacrée *à la généralisation du principe de Dirichlet pour les équations de l'équilibre thermique.*

» Je commence par l'étude de l'équation linéaire

$$\Delta V + a\frac{\partial V}{\partial x} + b\frac{\partial V}{\partial y} + c\frac{\partial V}{\partial z} = fV + \varphi,$$

a, b, c, f, φ étant des fonctions données de (x, y, z). La fonction f est supposée positive dans un domaine connexe T, limité par une surface fermée S, et il y a lieu de distinguer spécialement le cas où l'expression

$$a\,dx + b\,dy + c\,dz$$

est une différentielle exacte. On peut alors prouver l'existence d'une intégrale continue prenant sur S des valeurs données, au moyen de la méthode dite du *balayage*, inventée par M. Poincaré à propos de l'équation de Laplace. Il faut, pour cela, faire subir à cette méthode des transformations assez profondes, de manière à la réduire à ce qu'elle a d'essentiel et de fondamental. Elle prend alors un caractère très général : plus n'est besoin de faire appel aux propriétés particulières des potentiels newtonien ou logarithmique, aucune différence ne sépare les cas de l'espace et du plan, le principe de Dirichlet ordinaire et ses généralisations s'établissent concurremment. J'ajoute que la méthode du balayage, mise ainsi sous une forme canonique, devient applicable à des problèmes très différents de ceux qui sont considérés ici.

» Une méthode de *prolongement analytique*, basée sur la méthode des approximations successives de M. Picard, permet ensuite de passer, pour toute valeur positive de la constante ξ, du cas de l'équation linéaire à celui de l'équation non linéaire

$$\Delta V + a\frac{\partial V}{\partial x} + b\frac{\partial V}{\partial y} + c\frac{\partial V}{\partial z} = \xi F(x, y, z, V),$$

où F désigne une fonction donnée croissante avec V. Cette équation est, d'ailleurs, la plus générale de celles qui régissent l'équilibre des températures à l'intérieur d'un corps isotrope hétérogène, contenant des sources de chaleur et soumis à des causes de refroidissement.

» Dans la seconde Partie, je définis certaines fonctions que j'appelle les *fonctions harmoniques fondamentales attachées à une surface fermée*. Ces fonctions sont les potentiels newtoniens de certaines couches de matière attirante répandues sur S.

» Les fonctions fondamentales sont des généralisations, pour une surface de forme quelconque, des fonctions de Laplace et de Lamé relatives à la sphère et à l'ellipsoïde. Elles peuvent servir, comme ces dernières, à former des séries de termes simples qui représentent la solution du problème de Dirichlet. La convergence de ces séries peut être rigoureusement démontrée, dès que l'on admet l'existence de la fonction qu'il s'agit de développer. *On obtient ainsi une expression analytique explicite de la fonction harmonique qui prend sur* S *des valeurs données.*

» Les séries dont je viens de parler permettent encore de reconnaître que la *méthode de Neumann* pour la démonstration du principe de Dirichlet réussit, quel que soit l'ordre de connexion de S. Elles procurent enfin un

moyen de résoudre quelques problèmes analogues au problème de Dirichlet : celui, par exemple, qui consiste à déterminer une fonction harmonique par les valeurs périphériques de sa dérivée normale.

» La troisième Partie se rapporte *au refroidissement des corps solides et au problème de Fourier*.

» Je traite d'abord le cas d'un corps homogène dont la surface est maintenue à la température 0°, *par la méthode du balayage généralisée*. Le cas où les températures périphériques données sont variables avec le temps peut être ramené, par l'intermédiaire du cas où il y a des sources calorifiques intérieures, au cas simple que je viens de signaler.

» Ici encore, l'établissement préalable des théorèmes d'existence conduit à la construction de séries procédant suivant des fonctions simples, par lesquelles on obtient une représentation analytique de la solution du problème de Fourier. Cela procure des renseignements nouveaux sur plusieurs questions de Physique, entre lesquelles je citerai seulement le *problème des membranes vibrantes* que l'on parvient à résoudre, sinon exactement, du moins avec telle approximation que l'on veut.

» Je termine enfin par des indications rapides sur la possibilité d'appliquer aux équations générales du régime variable les procédés d'approximations successives imaginés par M. Picard pour les équations générales du régime permanent. »

M. **Gourjon** adresse la description d'un ballon dirigeable.

(Renvoi à la Commission des Aérostats.)

M. **Albert Gaudry** est adjoint à la Commission du prix Cuvier. (C'est par erreur que M. Gaudry avait été mentionné, dans le précédent *Compte rendu*, comme adjoint à la Commission du grand prix des Sciences physiques, dont il fait déjà partie.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de la Guerre** informe l'Académie que, conformément à sa proposition, il a désigné MM. *Cornu* et *Sarrau* pour faire partie du Conseil de perfectionnement de l'École Polytechnique, pendant l'année scolaire 1897-1898.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Observations des étoiles filantes* les Léonides *à l'observatoire de Meudon.* Note de M. **Hansky**, présentée par M. Janssen.

« Ayant été chargé par M. Janssen, Directeur de l'observatoire de Meudon, de l'observation des étoiles filantes *les Léonides* pendant les nuits des 12-13, 13-14, 14-15 novembre, j'ai pris les dispositions et dressé les Cartes à cet effet, afin de pouvoir déterminer la position du point radiant de cet essaim.

» La nuit du 12 au 13 a été claire, mais aucune étoile du groupe n'a été observée. Pendant la nuit du 13 au 14, le ciel s'est découvert vers $2^h 30^m$ et les observations ont pu être continuées jusqu'à $6^h 15^m$. Pendant ces trois heures d'observations, dans lesquelles M. Janssen était présent, on a observé seulement sept étoiles, dont quatre appartiennent indubitablement aux Léonides. Elles étaient faibles (3e à 4e grandeur), de couleur un peu bleuâtre, et se mouvaient rapidement, tandis que les autres, de couleur sensiblement jaunâtre, mettaient un temps presque double (une demi-seconde) pour s'éteindre.

» Les traces de ces étoiles ne conduisent pas à un même point radiant.

» Pendant la nuit du 14 au 15, on n'a observé également que quelques apparitions, qui ne paraissent pas se rapporter au radiant des Léonides.

» Il faut noter que la présence de la Lune a pu empêcher la vision des plus faibles étoiles. »

Remarques sur cette Communication ; par M. **J. Janssen.**

« Il est important de constater que l'apparition attendue a fait presque complètement défaut. J'ai télégraphié à San Francisco pour demander si, en raison des circonstances beaucoup plus favorables dans lesquelles se trouvait cette station, on avait été plus à même d'observer un phénomène plus important, mais je n'ai encore reçu aucune réponse (¹).

» La constatation d'une couleur différente pour les Léonides, par rapport aux sporadiques, est intéressante, et il sera bon de la bien constater à l'avenir. Il y a là un premier pas dans la spécification des essaims et des anneaux par des caractères d'ordre physique et chimique. »

(¹) Je reçois à l'instant de San Francisco la nouvelle qu'on n'y a observé aucune manifestation d'étoiles filantes plus abondante que d'ordinaire.

ASTRONOMIE. — *Principes mécaniques qui ont permis de réaliser un bain de mercure à couche épaisse, à l'Observatoire de Paris.* Note de M. **Maurice Hamy**, présentée par M. Lœwy.

« Les présentes recherches ont été instituées à la demande de M. Lœwy, afin de rendre observable, à Paris, le bain de mercure à couche épaisse qui, en principe, est l'appareil idéal pour obtenir la direction absolue de la verticale.

» En réfléchissant aux moyens d'amortir les trépidations du sol, j'ai été conduit à me poser le problème suivant :

» Un support rigide, auquel un corps pesant M est suspendu par trois ressorts hélices verticaux égaux (ou un plus grand nombre), de masses négligeables, est soumis à un mouvement vibratoire de faible amplitude. On demande de déterminer le mouvement de la masse M, sachant que la vitesse relative du centre de gravité par rapport au support et la vitesse de rotation autour de ce point sont gênées par des résistances proportionnelles à ces vitesses.

» La solution complète de ce problème dépend de six équations différentielles simultanées du second ordre qui sont linéaires et à coefficients constants dans le cas des petits mouvements. La discussion de l'une de ces équations qui ne contient que la variable ξ définissant les oscillations du centre de gravité, dans le sens vertical, autour de sa position d'équilibre, fera bien comprendre le mécanisme de l'amortissement des vibrations.

» Appelons g l'accélération de la pesanteur ; m la masse du corps M ; l la longueur des ressorts, diminuée de leur longueur réduite, lorsque le corps M y est suspendu et se trouve en équilibre ; $-\mu$ ($\mu > 0$) le coefficient par lequel il faut multiplier la vitesse relative du centre de gravité par rapport au support, dans le sens vertical, pour obtenir la résistance au mouvement. En désignant par $e \sin 2\pi \frac{t}{T}$ l'élongation au temps t du mouvement vibratoire du support, dans le sens vertical, l'équation qui définit ξ est

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + \frac{\mu}{m}\frac{d\xi}{dt} + \frac{g}{l}\xi = e\left(\frac{\mu}{m}\frac{2\pi}{T}\cos 2\pi\frac{t}{T} + \frac{g}{l}\sin 2\pi\frac{t}{T}\right).$$

» On en tire

$$\xi = E^{-\frac{\mu}{m}t} A\cos(\alpha + Kt) + e\sqrt{\frac{1+\left(\frac{2\pi}{T}\frac{\mu}{m}\frac{l}{g}\right)^2}{\left(\frac{4\pi^2}{T^2}\frac{l}{g}-1\right)^2+\left(\frac{2\pi}{T}\frac{\mu}{m}\frac{l}{g}\right)^2}}\sin\left(2\pi\frac{t}{T}+\beta\right);$$

E désignant la base des logarithmes népériens; A et α deux constantes arbitraires réelles, à condition de ne pas donner à μ une valeur trop grande; K et β deux fonctions réelles des coefficients de l'équation.

» Lorsque t augmente, l'exponentielle décroît très rapidement, en sorte qu'au bout d'un espace de temps fort restreint la valeur de ξ se réduit au terme en $\sin\left(2\pi\frac{t}{T}+\beta\right)$. Le centre de gravité est alors soumis, dans le sens vertical, à un mouvement vibratoire synchrone de celui du support, mais dont l'amplitude est beaucoup plus faible si le radical est assez petit. Or c'est ce qui se produit lorsque, T étant petit ($T = 0^s,1$ environ dans le cas des trépidations du sol à l'Observatoire), $\frac{\mu}{m}$ et l ont des valeurs convenables.

» Dans les expériences exécutées à l'Observatoire, on avait (unité de temps, seconde; unité de longueur, mètre)

$$T = 0,1, \qquad \frac{\mu}{m} = 0,5, \qquad l = 0,70, \qquad g = 9,81,$$

ce qui donne, en chiffres ronds, lorsque le régime stable est atteint,

$$\xi = \frac{e}{110}\sin\left(2\pi\frac{t}{T}+\beta\right).$$

» La discussion des autres équations du problème montre que l'effet des trépidations sur les autres mouvements du corps M est réduit dans des proportions analogues. Cet effet est minimum dans le voisinage immédiat du centre de gravité.

» *Application au bain de mercure.* — Supposons que le corps M soit une cuvette très lourde contenant du mercure (le système cuvette-mercure est stable à condition que les points d'attache des ressorts soient placés assez au-dessus de son centre de gravité). Les petits mouvements du système causent des ondulations sur la surface liquide; mais, comme la masse de ces ondulations est très petite par rapport à celle du système, les conditions du problème ne changent pas sensiblement, en sorte que le mouvement de la cuvette est pratiquement le même que si le mercure était figé. La théorie qui précède montre donc la possibilité d'atténuer considérablement l'effet des vibrations du sol sur la surface du mercure, en suspendant convenablement la cuvette.

» *Résultats.* — Les expériences exécutées à l'Observatoire par MM. Boquet, Lancelin, Leveau, Oltramare, auxquels j'ai plaisir à exprimer ici mes remercîments, ont complètement confirmé les prévisions de la théorie. Pendant deux jours consécutifs, les images fournies par le nouveau bain, à couche épaisse, ont été observables, à toutes les heures de la journée et de la soirée, dans les mêmes conditions de netteté que les images fournies par le bain à couche mince. Les observations faites compara-

tivement avec les deux bains ont d'ailleurs fourni des nadirs identiques, résultat en accord avec les conclusions des longues recherches de M. Périgaud. On a vérifié une fois de plus, pendant le cours des expériences, que le bain de mercure ordinaire à couche épaisse ne permet à aucun moment d'observer le nadir.

» En dehors du bain de mercure amalgamé assez souvent employé, il convient de rappeler que l'amortissement des oscillations a été réalisé pratiquement pour la première fois, il y a une dizaine d'années, par M. Gautier, en employant une cuvette flottante et une couche mince. M. Périgaud a ensuite supprimé le flottage sans nuire à la qualité des images. Auparavant, Le Verrier avait essayé sans succès d'amortir les oscillations en employant une cuvette à fond strié, isolée du sol par des cales élastiques.

» Les présentes recherches touchaient à leur fin lorsque j'ai appris que M. Benoist avait eu, de son côté, l'idée de suspendre tout récemment un galvanomètre très sensible à de longs ressorts, pour le soustraire aux trépidations. Depuis lors, l'instrument a considérablement gagné en stabilité. Il y a lieu de penser que cette application à la Physique du principe exposé dans la présente Note ne restera pas isolée. »

GÉOMÉTRIE. — *Sur le déplacement le plus général d'une droite dont tous les points décrivent des trajectoires sphériques.* Note de M. **Ernest Duporcq**, présentée par M. Jordan.

« Le déplacement d'une droite dont tous les points décrivent des trajectoires sphériques, en dehors des cas déjà connus où les centres des sphères contenant ces trajectoires sont situés dans un même plan, peut être défini de la manière suivante :

» Étant donnés un cylindre parabolique et une sphère S, considérons, sur leur plan diamétral commun, Q, la projection orthogonale (p) de la biquadratique gauche (m), commune à ces deux surfaces. En désignant par O le centre de la sphère S, faisons tourner autour du point p, d'un angle donné et dans un sens déterminé, le segment pO, qui prend ainsi la position pn. Le lieu du point n, semblable à celui du point p, est une cartésienne.

» *Si le point m décrit la biquadratique (m), tous les points de la droite de grandeur fixe, mn, décrivent des trajectoires sphériques.*

» *Ces trajectoires sont d'ailleurs toutes des biquadratiques gauches, dont les projections sur le plan Q sont des cartésiennes semblables entre elles.*

» *Les centres des sphères contenant ces trajectoires sont les points d'une cubique gauche, n'admettant en général qu'une asymptote réelle, normale au plan Q, le point n étant généralement le seul point réel de la droite mn dont la trajectoire soit plane.*

» Deux cas particuliers intéressants sont à signaler :

» Dans le premier, l'angle Opn étant pris égal à 180°, un des points de la droite mn décrit la perpendiculaire D au plan Q menée par le centre O; le lieu des centres des sphères contenant les trajectoires dégénère alors en une hyperbole équilatère, dont une des asymptotes est normale au plan Q.

» Le second cas particulier intéressant est celui où le plan de symétrie du cylindre parabolique considéré passe par le centre de la sphère S. Le point n décrit alors un cercle, qui est une ligne double de la surface engendrée par la droite mn, et toutes les trajectoires envisagées se projettent sur le plan Q suivant des cercles. Le lieu des centres de ces trajectoires se décompose alors en une droite, axe de la circonférence (n), et en une ellipse située dans le plan Q.

» Enfin, les deux particularités précédentes peuvent exister simultanément. On se rend compte que, dans ce cas, un des points de la droite mn étant assujetti à se déplacer sur un cercle C, un autre de ses points reste sur une droite D normale au plan Q de ce cercle. Les points de la droite mn décrivent alors des biquadratiques situées sur des sphères dont les centres ont pour lieu la droite du plan Q qui passe par le centre du cercle C et rencontre la droite D. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la théorie des fonctions entières.* Note de M. **Erik Schou**, présentée par M. E. Picard.

« Dans son Mémoire sur les fonctions entières (*Journ. de Math.*, p. 171; 1893), M. Hadamard est parvenu à un théorème de la plus haute importance dans la théorie de ces fonctions. Ce théorème s'énonce comme il suit :

» *Soit* $\sum a_m x^m$ *une fonction entière. Si* a_m *décroît plus vite que* $\frac{1}{[\varphi(m)]^m}$, *la* $p^{\text{ième}}$ *racine a un module supérieur à* $(1-\varepsilon)\varphi(p)$, *où* ε *est infiniment petit.*

» Je suis parvenu à un théorème qui, du moins dans certaines questions, peut rendre les mêmes services que le théorème de M. Hadamard.

» *Si une fonction entière de* x *croît comme la fonction* $e^{V(|x|)}$, *on aura, en désignant par* ρ_p *le module de sa* $p^{\text{ième}}$ *racine,*

$$V(s\rho_p) > \log(s-1)p,$$

s désignant un nombre positif plus grand que 2.

» *Démonstration.* — Soit $G(x)$ une fonction entière qui est égale à 1 à l'origine. On suppose

$$(1) \qquad |G(x)| \leqq e^{V(|x|)}.$$

» Désignons par $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_p$ les zéros de $G(x)$, et soit $|\alpha_p| = \rho_p$. On suppose $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_p$ rangés par ordre croissant.

» Je pose

$$H(x) = (x - \alpha_1)(x - \alpha_2)\ldots(x - \alpha_p).$$

» La fonction

$$\frac{G(x)}{H(x)}$$

étant entière, on peut écrire

$$(2) \qquad (-1)^p \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_p} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{G(Re^{i\theta})}{H(Re^{i\theta})} d\theta,$$

R étant arbitraire. Si $|x| > \rho_p$, on a

$$|H(x)| > (|x| - \rho_p)(|x| - \rho_{p-1})\ldots(|x| - \rho_1) > (|x| - \rho_p)^p.$$

» Je pose $|x| = s\rho_p$, s étant un nombre positif plus grand que 2; donc pour cette valeur de $|x|$

$$|H(x)| > \rho_p^p (s-1)^p.$$

» En prenant dans (2) $R = s\rho_p$, on aura, à l'aide de (1),

$$\frac{1}{\rho_1 \rho_2 \ldots \rho_p} < \frac{e^{V(s\rho_p)}}{\rho_p^p (s-1)^p},$$

et *a fortiori*

$$(s-1)^p < e^{V(s\rho_p)},$$

ou

$$(3) \qquad p \log(s-1) < V(s\rho_p).$$

» Comme $s > 2$, le premier membre de cette inégalité est positif.

» L'application de l'inégalité précédente aux fonctions où

$$V(x) = Mx^\alpha,$$

M et α désignant des constantes positives, ne présente aucune difficulté. On voit tout de suite que la série

$$\sum \frac{1}{\rho_p^{\alpha+\varepsilon}}$$

est convergente si ε est positif. »

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur la transmission d'énergie à distance. Application à la polarisation rotatoire.* Note de M. **André Broca**, présentée par M. A. Cornu.

« Dans un champ qui transmet de l'énergie, où celle-ci est libérée en certains points et consommée en d'autres, il n'est pas nécessaire que le champ de force grâce auquel l'énergie se transmet dérive partout d'un potentiel. Nous allons chercher ce qui caractérise les régions où il n'y a pas de potentiel, et celles où il y en a un.

» L'énergie partant de certains points pour arriver en d'autres points, il existe en certaines régions de l'espace un flux d'énergie. Soient λ, μ, ν les composantes de ce vecteur E, qui représente la quantité d'énergie qui passe par unité de temps par l'unité de surface normale au flux E. Il y a de plus, dans chaque élément de volume, une certaine quantité d'énergie. J'appelle ρ sa densité de volume.

» Théorème I. — *Dans le régime permanent, aux points où il n'y a pas de transformation d'énergie, le vecteur* E *est réversible; il est irréversible aux points où il y a transformation d'énergie.*

» Appliquons identiquement le raisonnement qui amène à l'équation de continuité en Hydrodynamique, en admettant le principe de la conservation de l'énergie au lieu de celui de la conservation de la matière. Si A $dx\,dy\,dz\,dt$ représente la quantité d'énergie transformée au point considéré, nous avons immédiatement

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial x} + \frac{\partial\mu}{\partial y} + \frac{\partial\nu}{\partial z}\right) + \mathrm{A} = 0.$$

» Si $\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0$, c'est-à-dire en régime permanent, la condition nécessaire et suffisante pour qu'on puisse changer dans toute une région E en $-$E (ce qui implique le changement de signe de la parenthèse), sans aucun autre changement, est que $\mathrm{A} = 0$.

» Le raisonnement serait le même si, A étant nul, $\frac{d\rho}{dt}$ ne l'était pas, c'est-à-dire si le régime était variable. Dans ces deux cas le flux E n'est pas réversible.

» Théorème II. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une force, en une région, dérive d'un potentiel est que les axes de l'ellipsoïde de variation de cette force autour de chaque point de cette région coïncident avec les directions auxquelles ils correspondent.*

» Dans ce cas, en effet, $\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} = 0$; X, Y, Z étant les composantes de la force, et les équations qui donnent dX, dY, dZ en fonction de dx, dy, dz ont un déterminant symétrique. Dans ces conditions, la démonstration classique de Fresnel (voir Verdet, *Optique physique*, t. I, p. 469) montre qu'il y a trois directions confondues avec les variations correspondantes, et qu'elles sont rectangulaires. Or à trois directions rectangulaires de l'espace correspondent trois directions conjuguées de l'ellipsoïde de variation. Les trois directions considérées, étant rectangulaires et conjuguées, sont les axes de l'ellipsoïde.

» Inversement, si les composantes dY et dZ sont nulles quand dy et dz sont nuls, dx ayant alors pour valeur le rayon de la sphère à laquelle correspond l'ellipsoïde de variation, il faut que dY et dZ ne dépendent pas de dx. En appliquant le même raisonnement aux deux autres axes, on voit que $dX = a\,dx$, $dY = b\,dy$, $dZ = c\,dz$, ce qui implique que $\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z} = \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} = 0$.

» Théorème III. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une force en un point ne dérive pas d'un potentiel est qu'il y ait en ce point transformation d'énergie ou régime variable.*

» L'égalité symétrique est l'état d'un milieu dans lequel, sur toutes les directions, les deux sens sont indifférents ([1]); dans ce cas, les axes de l'ellipsoïde de variation d'un vecteur lié à la constitution du milieu, coïncident avec les directions correspondantes. Inversement, la surface de variation d'un vecteur étant toujours un ellipsoïde, si une direction n'est pas identique dans les deux sens, cela ne peut se traduire que sur la position relative de l'ellipsoïde de variation et des éléments de symétrie du milieu. Si donc les axes de l'ellipsoïde coïncident avec leurs directions correspondantes, le milieu jouit de l'égalité symétrique. Ceci est donc la condition nécessaire et suffisante pour qu'une force liée à la constitution d'un milieu dérive d'un potentiel.

» Si nous supposons que la propriété du milieu qui définit la force est la répartition, dans ce milieu, d'une certaine énergie caractérisée par sa densité en chaque point, si le milieu est isotrope, il y aura forcément égalité symétrique en tous les points où il n'y aura pas flux d'énergie, puisque aucun vecteur n'entrera dans la définition du milieu. Aux points où il

([1]) Lamé, *Théorie de la chaleur*, Introduction et page 10. — Mallard, *Cristallographie*, t. II, p. 11.

y aura un flux d'énergie E, il y aura égalité symétrique quand ce flux sera réversible; l'égalité symétrique n'existera pas, au contraire, si le flux est irréversible. Nous avons vu (théorème I) que ceci était le cas seulement en régime variable ou aux points où il y a transformation d'énergie.

» *Application à la polarisation rotatoire magnétique.* — Ceci nous montre, *a priori*, que la polarisation rotatoire ne pouvait être due à un phénomène de Zeeman que dans le cas de milieux absorbants. En effet, si cela avait lieu, le champ magnétique, éclairé par un circulaire, serait un lieu de transformation d'énergie. Or, le champ magnétique seul possède son flux d'énergie réversible; le rayon lumineux apporte aussi un flux d'énergie réversible, si le milieu n'est pas absorbant; et, dans ce cas, il y a forcément égalité symétrique, potentiel pour la force, absence de transformation d'énergie.

» Mais si le milieu est absorbant pour la lumière, le flux lumineux ne sera plus réversible, et si l'énergie lumineuse circulaire et l'énergie magnétique sont de même espèce, il devra y avoir absence d'égalité symétrique, donc transformation d'énergie. M. Cotton n'en a pas observé à cause de la faiblesse des effets, mais il explique par un phénomène de ce genre la polarisation elliptique que donnent à la lumière rectiligne les lames de fer transparentes aimantées, d'après M. Du Bois et M. Righi. Ce qui précède me semble expliquer nettement le phénomène dans les idées de M. Cotton. Dans ce cas, d'ailleurs, le champ dans le fer éclairé ne doit plus dériver d'un potentiel. La grandeur de l'absorption, qui correspond à une excentricité de l'ellipse de $\frac{1}{266}$ d'après Righi dans le cas du fer, explique qu'avec l'absorption très faible et la rotation spécifique relativement faible aussi de la liqueur de Thoulet, M. Cotton n'ait rien obtenu.

» Pour le phénomène de Zeeman lui-même, nous voyons que nous ne pouvons faire apparaître un circulaire droit sans le gauche voisin. Si les deux faisceaux sont d'égale intensité le champ magnétique n'opère qu'une simple orientation sans rien céder, et le champ magnétique dans la flamme continue à dériver d'un potentiel. Mais il est possible qu'il en soit autrement, et ceci ne serait pas contradictoire avec les principes ci-dessus, puisque la flamme est un lieu de transformation d'énergie.

» En somme ces expériences, surtout celle de M. Righi, me semblent appuyer d'une manière décisive la théorie électromagnétique de la lumière, puisqu'elles prouvent que la dissymétrie d'un rayon lumineux circulaire rend dissymétrique un champ magnétique. »

PHYSIQUE. — *Sur les coefficients de dilatation des gaz, en général, aux pressions moyennes.* Note de M. **A. Leduc**, présentée par M. Lippmann.

« J'ai calculé les coefficients de dilatation des gaz dans diverses conditions, d'après les données de mes expériences sur la densité de quelques-uns d'entre eux, à 0° et 76^{cm}, et leur compressibilité à 16° entre 1^{atm} et 2^{atm}, et en m'appuyant, comme précédemment et avec les mêmes réserves, sur la notion *d'états correspondants* (¹). J'ai admis, en outre, pour coefficient de dilatation unique de mon gaz parfait fictif, $\omega = \frac{1}{273} = 3663.10^{-6}$.

» L'accord remarquable entre mes nombres calculés et les trop rares résultats expérimentaux de M. P. Chappuis m'autorise à croire que mes formules donneraient des résultats aussi exacts que les meilleures expériences, si les coefficients en étaient déterminés au moyen de données critiques mieux déterminées et rapportées au thermomètre normal.

» I. Le nombre qui résulte le plus directement de mes densités de gaz *est le coefficient de dilatation vrai à* 0° *sous la pression constante de* π^{cm}.

» Il est donné par la formule (1), cas particulier de la formule (5),

$$(1)\qquad \alpha_\pi = 3663.10^{-6} + \frac{1}{10000 - y_0}\,\frac{\theta}{273}\,\frac{\partial y_0}{\partial\theta}.$$

» II. *Coefficient vrai à* T°, *sous la pression constante de* p^{cm}.

» Le volume moléculaire d'un gaz à T°, sous la pression de p^{cm}, est

$$(2)\qquad v = 1 - [y_T + (e-1)z_T + (e-1)^2 u_T]\,10^{-4}.$$

» A $(T + \delta T)$ ce volume est le même que celui à T° d'un autre gaz dont la température critique serait $(\theta - \delta\theta)$, à condition que

$$(3)\qquad \frac{\delta\theta}{\delta T} = \frac{\theta}{T};$$

on a donc

$$(4)\qquad v + \delta v = v\,\frac{1 + \alpha\,\delta T}{1 + \omega\,\delta T};$$

d'où, passant à la limite et appliquant les relations (2) et (3)

$$(5)\qquad \alpha - \omega = -\frac{1}{v}\,\frac{\theta}{T}\,\frac{\partial v}{\partial\theta} = \frac{1}{10^4 - y - (e-1)z - (e-1)^2 u}\,\frac{\theta}{T}\left[\frac{\partial y}{\partial\theta} + (e-1)\frac{\partial z}{\partial\theta} + (e-1)^2\frac{\partial u}{\partial\theta}\right] (^2).$$

(¹) Voir *Comptes rendus* des 8 février, 2 août, 2 et 8 novembre 1897, où il sera nécessaire de se reporter pour la notation.

(²) Les termes en u et $\frac{\partial u}{\partial\theta}$ sont petits. Si $T > \theta$, u est < 0 et négligeable.

» III. *Le coefficient vrai de pression* (volume constant) s'obtient en divisant le coefficient à pression constante par

$$(6) \qquad p\omega = 1 + p A_{p,T} = 1 + ez.10^{-4} + e(e-1)u.10^{-4}.$$

» IV. *Coefficient moyen entre* T *et* T′ *sous la pression constante de* p^{cm} (1).

» Écrivons que le volume moléculaire qui est v à T° devient v' à T′°

$$(7) \qquad v\frac{1+\alpha(T'-T)}{1+\omega(T'-T)} = v'.$$

$$(8) \qquad \alpha = \omega + \frac{v'-v}{v}\left(\frac{1}{273} + \frac{1}{T'-T}\right).$$

» Il est commode pour l'établissement des formules de dilatation, de calculer les coefficients entre 0° et t° (centig. ord.) en donnant successivement à t diverses valeurs. On peut écrire alors plus explicitement

$$(8\ bis) \qquad 10^6.\alpha = 3663 + \frac{T}{273.t} + \frac{y_0 - y + (e-1)(z_0 - z) + (e-1)^2(u_0 - u)}{10^4 - y_0 - (e-1)z_0 - (e-1)^2 u_0}.$$

» V. *Coefficient moyen de pression* (volume constant). — On démontre aisément que la différence entre les deux coefficients moyens entre T et T′ (pression constante ou initiale P) a pour valeur

$$(9) \qquad \alpha - \beta = A_P^{P'} P\beta[1 + \beta(T'-T)] \ (^2);$$

ce qui peut se mettre sous la forme générale plus explicite :

$$(9\ bis) \qquad \alpha - \beta = e\beta.10^{-4}[1+\beta(T'-T)]\{z_{T'} + [2(e-1) + \beta e(T'-T)]u_{T'}\},$$

la parenthèse finale se réduisant à $z_{T'}$, si $T' > \theta$.

	Coefficients vrais à 0°.			Coefficients moyens entre 0° et 100°			
				calculés		expérimentaux.	
Gaz.	$10^6.\alpha_\pi$.	$10^6.\alpha_{16}$.	$10^6.\beta_{16}$.	$10^6.\alpha$.	$10^6.\beta$.	$10^6.\alpha$.	$10^6.\beta$.
H	3666	3668	3670	3669	3673	3661	3667
Az	3667	3672	3671	3668	3668	»	3668
CO	3668	3674	3672	3669	3669	3669	3667
O	3671	3676	3673	3672	3671	»	»

(1) De même que l'on définit le coefficient vrai par $\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}$, je calcule ici, sous le nom de *coefficient moyen* (contrairement à l'usage), l'expression $\frac{1}{V_T}\frac{\Delta V}{\Delta T}$.

(2) Je ne saurais trop insister, au point de vue de la critique des déterminations expérimentales de α et β, sur l'importance du critérium fourni par cette valeur (α — β) dont le calcul présente un haut degré de certitude. En particulier, α = β si à la température supérieure le gaz suit la loi de Mariotte sous la pression considérée.

Gaz.	Coefficients vrais à 0°.			Coefficients moyens entre 0° et 100. calculés.		Coefficients moyens entre 0° et 100. expérimentaux.	
	$10^6.\alpha_\pi$.	$10^6.\alpha_{76}$.	$10^6.\beta_{76}$.	$10^6.\alpha$.	$10^6.\beta$.	$10^6.\alpha$.	$10^6.\beta$.
AzO	3677	3678	3674	3674	3673	»	»
C^2H^4..........	3731	3765	3735	3734	3721	»	»
CO^2...........	3752	3751	3726	3723	3712	3710	3688
Az^2O.........	3758	3762	3734	3731	3718	3719	3676
C^2H^2..........	3759	3772	3741	3738	3724	»	»
HCl...........	3779	3770	3741	3736	3723	»	»
Cy............	3924	3990	3900	3880	3841	3877	3829
$(CH^3)^2O$.......	3940	4030	3926	3904	3861	»	»
$CH^3.AzH^2$.....	4023	4044	3939	3912	3868	»	»
SO^2...........	4025	4010	3915	3890	3850	3903	3845
$(CH^3)^3Az$......	4043	4412	4197	4154	4060	»	»
$(CH^3)^2AzH$....	4052	4218	4064	4020	3955	»	»
CH^4...........	3683	3695	3687	3683	3680	»	»
C^2H^6..........	3772	3852	3798	3791	3767	»	»
AzH^3..........	3991	3862	3808	3808	3784	3802	»
CH^3Cl.........	4028	4031	3925	3915	3870	»	»
PH^3...........	3774	3791	3758	3750	3735	»	»
H^2S...........	3885	3822	3784	3771	3754	»	»
Cl.............	3965	3910	3870	3826	3801	»	»

» VI. J'ai rapproché de mes résultats (pression initiale ou constante, 76^{cm}) ceux de Regnault relatifs à divers gaz, ainsi qu'un nombre de M. P. Chappuis relatif au gaz ammoniac. La plupart concordent bien, notamment le dernier, bien que l'ammoniac n'appartienne pas à la série normale, et que les conventions faites à son sujet aient pu paraître arbitraires.

» J'ai calculé, en outre, quelques coefficients déterminés expérimentalement par M. Chappuis. Il me suffira de rapporter ici ceux relatifs à l'acide carbonique pour montrer que l'écart entre mes résultats et ceux de Regnault est dû en majeure partie aux erreurs de l'expérience directe :

	Calculé.	P. Chappuis.	Regnault.
α entre 0° et 100° sous la pression de 1^m de mercure.	3727	3724	3701
β entre 0° et 100°, pression initiale, 1^m de mercure..	3743	3742	»

» VII. *Formules de dilatation* (pression constante de 76^{cm}) :

$$SO^2 : 10^6\alpha = 4010 - 1,86\,t + 78.10^{-4}t^2 - 12.10^{-6}\,t^3$$
$$CO^2 : 10^6\alpha = 3751 - 0,477\,t + 29.10^{-4}t^2 + 83.10^{-7}\,t^3$$

» Les coefficients vrais prennent une valeur minima uniforme (3663.10^{-6}) à la température τ° précédemment calculée. Les coefficients moyens entre 0° et t° passent aussi par un minimum au voisinage de τ°. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'eau sur le trichlorure de phosphore. Oxychlorure phosphoreux.* Note de M. A. **Besson**, présentée par M. Troost.

« On sait que le trichlorure de phosphore réagit sur l'eau en excès donnant de l'acide phosphoreux et de l'acide chlorhydrique, en vertu de l'équation $PCl^3 + 3H^2O = PO^3H^3 + 3HCl$, et si l'on concentre la solution à chaud, on peut faire cristalliser l'acide par refroidissement.

» Quand la réaction s'effectue en présence de trichlorure en excès, elle présente quelques particularités que je vais résumer :

» Lorsqu'on abandonne à l'air humide du trichlorure de phosphore dans un flacon débouché, il se dépose, dans la partie supérieure du récipient, des cristaux qui proviennent de l'action de PCl^3 en vapeur sur l'humidité de l'air; ces cristaux sont formés d'acide phosphoreux et souillés seulement d'un peu d'acide chlorhydrique, dont on les débarrasse facilement en les laissant séjourner dans le vide sec en présence de potasse solide.

» Si l'action de l'humidité sur PCl^3 se prolonge, les cristaux d'abord formés se liquéfient et viennent former, au sein du trichlorure, un liquide oléagineux.

» On arrive plus vite au même résultat en additionnant directement le trichlorure de quelques gouttes d'eau qui surnagent d'abord; la réaction se déclare ensuite, énergique, avec dégagement de HCl, et l'acide phosphoreux formé se dissout dans l'eau; la solution a une densité qui va en croissant, de telle sorte que, quand la réaction se modère, elle vient former une couche inférieure légèrement opaline et huileuse. La composition de ce liquide oléagineux est complexe et l'expérience conduit à la considérer comme une solution chlorhydrique, aqueuse, d'acide phosphoreux, en équilibre chimique au contact de PCl^3 en excès : et, après plus de trois mois, à une température oscillant de 20° à 30°, le liquide oléagineux n'a pas donné de cristaux d'acide phosphoreux au contact du trichlorure en excès; bien plus, des cristaux d'acide phosphoreux, projetés à froid dans PCl^3, s'y liquéfient lentement avec dégagement de HCl.

» Quelle que soit la façon dont on fasse réagir une petite quantité d'eau sur PCl^3 (humidité de l'air ou acide borique cristallisé à froid), on constate la formation en petite quantité d'un produit de réaction incomplète, formé en vertu de l'équation : $PCl^3 + H^2O = 2HCl + POCl$; cet oxychlorure phosphoreux reste en solution dans l'excès de PCl^3, et, pour le retirer, on chasse la majeure partie du dissolvant au bain-marie sous pression ordinaire, les dernières portions dans le vide (1).

(1) *Analyse.*

Cl pour 100.........	43,77	Pour POCl.	Cl pour 100...	43,03
P pour 100..........	38,12		P pour 100....	37,33

» L'oxychlorure phosphoreux POCl est un corps solide, hyalin, légèrement ambré, ayant la consistance de la paraffine, d'une odeur rappelant celle de l'oxychlorure phosphorique ou chlorure de phosphoryle $POCl^3$; il est très hygroscopique et se dissout dans l'eau en produisant un bruit semblable à celui que produit l'anhydride phosphorique; la solution renferme de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphoreux en même temps qu'il reste un léger dépôt amorphe jaune. L'oxychlorure phosphoreux se décompose, en effet, très rapidement sous l'action de la lumière ou de la chaleur en donnant un dépôt jaune clair qui vire au jaune rougeâtre si l'action se prolonge. C'est vraisemblablement le même corps dont on observe la formation au sein de PCl^3 renfermant un peu d'humidité quand on l'abandonne à la lumière, ou qu'on le soumet à la distillation ; l'oxychlorure phosphoreux, d'abord formé par réaction de l'humidité sur PCl^3 en excès, se détruit ultérieurement sous l'action de la lumière ou de la chaleur.

» L'oxychlorure phosphoreux, insoluble dans les dissolvants usuels, est soluble dans PCl^3; il s'unit directement et lentement au chlore gazeux pour donner du chlorure de phosphoryle $POCl + Cl^2 = POCl^3$. Ce corps est l'analogue, dans la série du phosphore, de AzOCl, AsOCl, etc.

» L'oxychlorure POCl ne s'est jamais formé qu'en petite quantité dans la réaction de l'eau sur PCl^3, malgré la diversité des conditions dans lesquelles elle a été effectuée ($0^{gr},2$ à $0^{gr},5$ par kilogramme de PCl^3 traité). J'attribue ce résultat à ce que, ce corps étant très hygroscopique, toute humidité intervenant après la formation d'une certaine quantité de ce corps réagira sur lui au lieu d'attaquer une autre fraction de PCl^3. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le cérium.* Note de M. **O. Boudouard**, présentée par M. Troost.

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie les résultats de recherches relatives aux sels du cérium. Continuant les travaux que j'avais entrepris avec mon regretté Maître, Paul Schützenberger, j'ai principalement étudié l'acétate de cérium et le sulfate de cérium.

» *Acétate de cérium.* — 174^{gr} de sulfate de cérium, *exempt de thorium,* sont dissous dans l'eau et traités par la quantité correspondante d'acétate de plomb pour obtenir l'acétate de cérium. L'excès de plomb est enlevé par un courant d'hydrogène sulfuré; après séparation du sulfure de plomb par filtration, la solution cérique, abandonnée à elle-même, laisse déposer, *à froid,* au bout de très peu de temps, un précipité blanc assez abondant qui a été recueilli.

» Une portion de cet acétate a été transformée en sulfate, et le sulfate analysé par calcination; j'ai trouvé ainsi pour le poids atomique du métal correspondant :

$$Ce = 137,85.$$

» Ayant fait des cristallisations fractionnées de ce même sulfate, j'ai obtenu :

Pour la première cristallisation..........	Ce = 140,7
» les eaux-mères....................	Ce = 138,5

» Dans toutes les cristallisations qui sont effectuées, les eaux-mères sont toujours précipitées par l'alcool; le sulfate ainsi obtenu, après dessiccation, est repris par l'eau froide et amené de nouveau à cristallisation. Cette précaution est prise afin d'obtenir des sels absolument neutres.

» La solution claire provenant de la filtration de l'acétate basique précité a été concentrée au bain-marie; il s'est formé un premier dépôt qui a donné à l'analyse :

Premier dépôt.	Cristallisation (*a*).......	Ce = 137,35
	Eaux-mères (*a*).........	Ce = 135,1

» Faisant ainsi une série de cristallisations fractionnées, j'ai eu les résultats suivants :

Second dépôt..	Cristallisation (*b*).......	Ce = 136,5
	Eaux-mères (*b*).........	Ce = 137,4
Eaux-mères...	Cristallisation (*c*).......	Ce = 139,1
	Eaux-mères (*c*).........	Ce = 136,05

» *Emploi de l'eau oxygénée.* — Si, à une solution d'acétate de cérium, on ajoute un excès d'eau oxygénée, il se produit un précipité jaune; la précipitation se fait plus facilement à chaud, mais il ne faut pas cependant prolonger trop longtemps l'action de la chaleur; d'autre part, la précipitation n'est pas totale.

» Dans un essai, j'ai obtenu 6gr d'oxyde qui ont été transformés en sulfates et soumis à des cristallisations fractionnées :

Première cristallisation..................	Ce = 137,15
Eaux-mères..........................	Ce = 137,6

» Les oxydes ont été de nouveau mélangés, transformés en sulfates, et ceux-ci soumis à une nouvelle cristallisation fractionnée qui a donné :

Première cristallisation..................	Ce = 137,15
Deuxième »	Ce = 137,35
Troisième »	Ce = 137,6

» La partie non précipité par l'eau oxygénée a été additionnée d'acide oxalique.

L'oxalate de cérium a été calciné, et l'oxyde transformé en sulfate. Les cristallisations fractionnées ont donné :

Première cristallisation..................	Ce = 137,85
Deuxième »	Ce = 139,9
Troisième »	Ce = 138,85

» *Sulfate de cérium.* — Une solution de sulfate céreux a été additionnée de 20gr de sulfate de potassium; il s'est produit un sulfate double que je désignerai par S. D., n° 1. La liqueur claire a été précipitée par une nouvelle quantité égale de sulfate de potassium, ce qui m'a donné un précipité S. D., n° 2. Continuant ainsi de proche en proche, j'ai obtenu S. D., n° 3 et S. D., n° 4; les eaux de lavage de ce dernier précipité ne contenaient plus rien.

» Chacun de ces sulfates doubles a été décomposé par la soude caustique; l'hydrate obtenu a été lavé à l'eau chaude et finalement dissous dans l'acide nitrique, puis précipité par l'acide oxalique. L'oxalate a été calciné, et l'oxyde transformé en sulfate. J'ai ainsi fait une série de cristallisations dont voici les résultats :

S. D., n° 1 :	première cristallisation........	Ce = 138,75
	deuxième »	Ce = 137,3
	troisième »	Ce = 133,0
S. D., n° 2 :	première cristallisation........	Ce = 138,5
	deuxième »	Ce = 136,95
	troisième »	Ce = 137,9
	quatrième »	Ce = 137,7
S. D., nos 3 et 4 :	première cristallisation...	Ce = 138,25
	deuxième » ...	Ce = 136,25

» L'ensemble de ces résultats, obtenus soit avec l'acétate de cérium, soit avec le sulfate, montre que, conformément aux indications déjà données par P. Schützenberger (1), l'oxyde de cérium est accompagné de petites quantités d'une autre terre à poids atomique plus faible. Cette terre serait susceptible de donner un bioxyde par oxydation; son sulfate donnerait des sulfates doubles insolubles dans les sulfates alcalins.

» De plus, l'eau oxygénée sépare un oxyde dont le poids atomique du métal correspondant varie de 137,15 à 137,6; tandis que la partie non précipitée donne des poids atomiques variant de 137,85 à 139,9, variations de même ordre que celles obtenues avec les sulfates doubles (de 133,0 à 138,75) et avec l'acétate (de 135,1 à 140,7). »

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 962.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention du sulfure de strontium au moyen du gaz sulfhydrique et de la strontiane ou du carbonate de strontium. Influence de la température.* Note de M. **José Rodriguez Mourelo.**

« Dans la pratique de ce procédé, il se présente des phénomènes curieux, dus à la chaleur, qui influent sur le produit obtenu. Voici comment j'ai opéré :

» Je place, dans un tube en porcelaine de 80^{cm} de longueur sur 40^{mm} de diamètre intérieur, tantôt du carbonate de strontium, en poudre et en de petits fragments, tantôt de la strontiane dans les mêmes conditions. La masse solide occupe la partie moyenne du tube, sans empêcher le passage du gaz sulfhydrique, mais en le rendant difficile, pour rendre plus intime le contact des substances destinées à réagir. Le gaz sulfhydrique est lavé en passant dans de l'eau, puis séché en traversant une colonne de fragments de chlorure de calcium spongieux.

» Je place le tube sur un four horizontal en terre réfractaire (système Fletcher), pourvu de plusieurs becs à gaz ayant chacun son robinet indépendant, ce qui permet de ne chauffer à volonté que la partie nécessaire du tube, dont les deux extrémités, hors du four, sont fermées avec des bouchons en liège. Une de ces extrémités est en communication avec l'appareil producteur du gaz sulfhydrique et l'autre avec un flacon à deux tubulures, destiné à condenser la vapeur d'eau; le flacon communique avec la cheminée par un tube en caoutchouc, pour faire échapper le gaz en excès et établir le courant. Il est bon de donner au four une certaine inclinaison vers le flacon condensateur, pour faciliter la sortie de l'eau produite par la réaction.

» On fait d'abord passer du gaz sulfhydrique à froid, jusqu'à chasser tout l'air contenu dans l'appareil. On produit ce gaz, à la température ordinaire, en traitant le sulfure ferreux, fondu et exempt de fer libre, par de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique à 5 pour 100. Quand l'air a été chassé, on chauffe le tube graduellement jusqu'à la température du rouge vif, non seulement dans la partie où se trouve la strontiane ou le carbonate de strontium, mais jusqu'au voisinage de la sortie, afin qu'il ne se condense pas d'eau dans le tube en porcelaine et que le sulfure formé soit décomposé. En même temps, le courant gazeux doit être tel qu'il emporte l'eau produite par la réaction. Pendant ce temps, la température du tube de verre qui met en communication le tube de porcelaine avec le condensateur monte notablement. Quand elle redescend jusqu'à la température de l'air ambiant, l'opération est terminée. Alors, et sans diminuer le feu, on fait passer un courant lent d'hydrogène sec et l'on interrompt la communication avec le gaz sulfhydrique. Enfin, quand tout l'intérieur de l'appareil a été ainsi balayé, on laisse refroidir le tube, en continuant à faire passer le courant d'hydrogène sec. Quand tout le tube est froid, on en retire une masse blanche, granulée : le monosulfure de strontium, dépourvu de toute odeur sulfhydrique, susceptible de s'altérer à l'air humide. Ce sulfure, préparé de la sorte, n'est pas phosphorescent, ainsi que je l'ai démontré (*Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1024).

» La température à laquelle on opère n'est pas indifférente quant à la nature des produits qu'on obtient; et, dans certaines conditions, ceux-ci ne sont pas les mêmes, selon qu'on emploie l'oxyde ou le carbonate de strontium (le premier provenant de la décomposition du nitrate par la chaleur). Par l'action de l'acide sulfhydrique sur la strontiane au rouge, il se forme du sulfure de strontium et de l'eau, selon la formule

$$SH^2 + SrO = SrS + H^2O;$$

la chaleur de formation est $SrS = 99^{Cal},3$. Mais il n'est pas moins certain que, si le sulfure de strontium est en contact avec de la vapeur d'eau, au rouge, c'est la réaction inverse qui se produit : l'acide sulfhydrique et la strontiane sont régénérés, suivant la formule $SrS + H^2O = SH^2 + SrO$. En réalité, le phénomène est plus compliqué, parce qu'il se produit du sulfhydrate de sulfure de strontium et de l'hydrate stroncique et, peut-être aussi, des polysulfures; le sulfure pouvant être facilement décomposé dans les conditions de l'expérience.

» Si la température n'est pas assez élevée, l'eau se condense dans l'intérieur du tube de porcelaine et, une fois liquide, elle attaque et décompose le sulfure déjà formé. Dans des expériences faites avec l'intention de constater ce fait, j'ai obtenu, après le refroidissement dans le courant d'hydrogène, un produit blanc, légèrement humide, sentant fortement le gaz sulfhydrique et contenant des proportions remarquables d'hydrate stroncique (jusqu'à 22 pour 100), ce qui prouve, de manière indubitable, l'existence des actions indiquées et la possibilité de la réaction inverse.

» En faisant monter jusqu'au rouge vif la température de la partie du tube de porcelaine où se trouve la strontiane ou le carbonate de strontium, j'ai pu observer comment la vapeur d'eau agit sur le sulfure formé, et comment le sulfure, le gaz sulfhydrique et les éléments de l'eau produisent des réactions intermédiaires : à la fin, on trouve dans le tube une masse blanche, dont la plus grande partie est formée par l'hydrate stroncique; elle n'est pas hygrométrique, exhale une odeur sulfhydrique, a une réaction alcaline très marquée, se décompose et se carbonate au contact de l'air. Pour qu'il en soit ainsi, il est indispensable que le courant d'acide sulfhydrique soit extrêmement lent, comme celui qu'on produit en traitant par de l'eau, à la température ordinaire, le sulfure de calcium.

» Pour observer ces phénomènes on est obligé d'employer la strontiane anhydre, parce que le carbonate, en se décomposant, produit de l'anhydride carbonique qui entraîne l'eau jusqu'au flacon destiné à la condenser; dans ce cas, on peut augmenter

la température sur une grande longueur du tube, pour empêcher que l'eau ne se condense et ne décompose le sulfure formé à l'intérieur. Il est nécessaire pourtant de graduer la température et de la mettre en rapport, sous un certain point, avec la rapidité du courant de gaz sulfhydrique, de façon à entraîner l'eau produite dans la réaction. En établissant un certain régime, on peut atteindre la température du rouge vif et obtenir un sulfure de strontium pur, et d'une blancheur remarquable, quoique s'altérant au contact de l'air.

» Quant au choix entre la strontiane et le carbonate de strontium, j'ai préféré le dernier, parce que non seulement le dégagement de l'anhydride carbonique favorise l'élimination de l'eau, en l'entraînant jusqu'au condensateur, mais parce que la strontiane résultante est très poreuse, ce qui rend facile l'attaque par l'acide sulfhydrique. On doit cependant, au préalable, priver le carbonate de son eau, au moyen d'une dessiccation à 120°; on obtient ainsi, comme je l'ai dit en commençant, un monosulfure de strontium blanc, granulé, assez pur, et susceptible d'acquérir la propriété phosphorescente en s'oxydant à une haute température (1). »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Production d'acides gras volatils, au moyen des eaux de désuintage des laines.* Note de MM. **A.** et **P. Buisine**, présentée par M. Friedel.

« Nous avons donné autrefois une analyse complète des eaux de désuintage des laines (2) et montré, en outre, qu'à la suite d'une fermentation spéciale, complexe, qui se déclare spontanément dans ces eaux, fermentation que nous avons également étudiée en détail, il se développait, entre autres choses, des acides gras volatils, depuis l'acide acétique jusqu'à l'acide caprique.

» Nous avons fait ressortir alors que la quantité d'acides volatils ainsi produite était très importante et qu'on avait là une source abondante de ces acides gras dont quelques-uns, l'acide propionique par exemple, sont relativement rares et difficiles à produire. Jusqu'à présent cette source n'a pas été exploitée en grand : dans les lavages de laines, on continue à utiliser les eaux de désuintage uniquement comme source de carbonate de potasse, qu'on obtient par évaporation à sec de ces eaux et calcination du résidu qu'elles fournissent.

» Aujourd'hui on entrevoit, pour ces acides volatils, des applications in-

---

(1) Travail fait au laboratoire de Chimie de l'École centrale des Arts et Métiers, à Madrid.

(2) Thèse pour le Doctorat ès Sciences, Faculté des Sciences de Paris, 1887.

dustrielles qui peuvent devenir très importantes. C'est pourquoi nous croyons devoir rappeler l'attention sur cette source et donner les résultats de recherches faites récemment en vue de la rendre exploitable industriellement.

» Le procédé d'extraction est d'ailleurs extrêmement simple. Il suffit de distiller, dans un courant de vapeur d'eau, l'eau de désuintage fermentée, acidulée par une proportion convenable d'acide sulfurique. Les acides volatils sont entraînés par la vapeur d'eau et condensés avec elle.

» Nous allons résumer rapidement la suite des opérations qui conduisent à ce résultat.

» L'eau de désuintage, telle qu'elle arrive de l'atelier de lavage, marquant généralement 10°-11° Baumé, est abandonnée à elle-même pendant quelques jours dans des citernes spéciales. Une fermentation se déclare durant laquelle prennent naissance, entre autres choses, des acides gras volatils, du carbonate d'ammoniaque, etc. Ces eaux fournissent le meilleur rendement en acides volatils après huit jours de fermentation.

» Voici d'ailleurs la composition d'une eau de désuintage fermentée :

	Par litre.
Densité	1079
Résidu sec	153^{gr},4
Ammoniaque (à l'état de carbonate)	1,5
Azote total	4,5
Carbonate de potasse tout formé	7,6
Acides volatils (évalués en SO^4H^2)	16,0
Matière grasse	15,5
Salin brut (matière minérale)	77,4
Carbonate de potasse total	65,5

» Le liquide fermenté est porté à l'ébullition pour chasser l'ammoniaque ([1]), puis acidulé par une quantité convenable d'acide sulfurique de façon à mettre en liberté les acides volatils que l'on veut séparer. Il est ensuite chauffé dans un courant de vapeur d'eau qui entraîne les acides volatils.

» Nous avons étudié attentivement la marche de cette distillation et établi les conditions dans lesquelles elle doit être faite pour donner le meilleur résultat. Au début de la distillation la quantité d'acide recueilli est importante, et ce sont les acides les plus élevés qui passent. On sait, en effet, que les acides gras volatils sont entraînés d'autant plus facilement par la vapeur d'eau que leur point d'ébullition à l'état anhydre est plus élevé. La proportion d'acide entraîné par la vapeur d'eau décroît rapidement, et plus on prolonge la distillation plus le mélange est riche en acide acétique

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CIV, p. 1292; 1887.

qui passe le dernier. On arrive ainsi, en chauffant dans un courant de vapeur d'eau et concentrant, à enlever la presque totalité des acides volatils.

» Le liquide, amené à un degré de concentration convenable, laisse déposer tout le sulfate de potasse qu'on peut séparer. Il reste une eau-mère qui est ramenée à sec et calcinée, et qui fournit ainsi un salin riche en carbonate de potasse.

» Si l'on veut retrouver la totalité de l'alcali à l'état de carbonate, il suffit d'ajouter du carbonate de chaux au résidu sec, dans lequel on a laissé le sulfate de potasse. Pendant la calcination du mélange, le sulfate de potasse est transformé en carbonate.

» Les matières azotées, détruites pendant l'opération, donnent de l'ammoniaque qu'il est facile de recueillir.

» Le liquide distillé renferme les acides volatils. Nous en avons fait la séparation et le dosage à l'état d'éthers éthyliques.

» Nous donnons ci-dessous la liste de ces acides et la proportion suivant laquelle ils entrent dans le mélange, ainsi que le rendement rapporté au litre d'eau de désuintage et à 100 parties du résidu sec de ces eaux.

	Pour 100 parties du mélange.	Par litre d'eau de désuintage à 153^{gr} de résidu sec.	Pour 100 parties du résidu sec de l'eau de désuintage.
		gr	gr
Acide formique............	traces	»	»
» acétique............	60	10,7	6,9
» propionique.........	25	5,4	3,5
» butyrique...........	5	1,3	0,8
» valérianique.........	4	1,2	0,7
» caproïque...........	3	1,0	0,6
» caprylique..........	traces	traces	traces
» benzoïque...........	3	1,0	0,6
Phénol...................	traces	traces	traces

» Les eaux de désuintage provenant de diverses sortes de laines, prises dans les mêmes conditions, varient très peu comme composition, et nous n'avons pas observé de différences notables dans les rendements en acides volatils.

» Entre autres applications, ce mélange brut d'acides gras volatils est particulièrement convenable pour la production de l'acétone, de la méthyléthylacétone et des acétones supérieures qui entrent dans le mélange qu'on désigne sous le nom d'*huile d'acétone*, qu'on préconise aujourd'hui pour la dénaturation de l'alcool.

» Nous étudions actuellement cette question; nous nous proposons de donner ultérieurement le résultat de nos recherches à ce sujet.

» On peut d'ailleurs isoler, complètement ou en partie, l'acide acétique du mélange.

» Pour cela, il suffit d'ajouter au mélange des acides, en solution aqueuse, du carbonate de chaux en quantité convenable, de façon à saturer la proportion d'acide acétique qu'on désire séparer. La chaux se fixe, en effet, intégralement sur l'acide acétique et, en traitant la solution par un courant de vapeur d'eau, les acides volatils restés libres sont entraînés, et l'on a comme résidu de l'acétate de chaux pur.

» On peut donc obtenir ainsi, au moyen des eaux de désuintage des laines, des mélanges d'acides gras volatils directement utilisables pour certains usages particuliers, ou isoler de ce mélange, si l'on y trouve avantage, de l'acide acétique pur, et cela en même temps que des quantités notables d'ammoniaque et sans perdre le carbonate de potasse, qu'on peut retrouver intégralement.

» D'ailleurs, la matière première est abondante. Dans les seuls lavages des laines de Roubaix et de Tourcoing, on produit journellement plus de 500^{mc} d'eau de désuintage. Le traitement de ces eaux, tel que nous venons de l'indiquer, pourrait fournir environ 10^{kg} d'acide acétique pur, 5 à 6^{kg} d'acide propionique, 20^{kg} de sulfate d'ammoniaque par mètre cube, outre le salin de potasse, seul produit qu'on en retire aujourd'hui. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la décomposition du chloroforme, du bromoforme et du chloral par la potasse aqueuse.* Note de M. **A. Desgrez**, présentée par M. Friedel.

« On sait, depuis Dumas, que la potasse alcoolique transforme le chloroforme en chlorure et formiate de potassium :

$$CHCl^3 + 4KOH = 3KCl + CHO^2K + 2H^2O.$$

M. Prunier a montré, plus récemment, qu'à une température inférieure à 30° il se forme encore des traces de formiate mais surtout de l'oxychlorure de carbone et un peu d'hydrogène.

» M. Bouchard, m'ayant chargé d'étudier les gaz qu'il avait vus se produire quand on met en contact de la levure de bière, de l'eau chloroformée et de la lessive de potasse, m'a ainsi fourni l'occasion de montrer que le chloroforme se décompose par la potasse aqueuse, à froid, en donnant, comme produit principal, non plus de l'acide formique, mais les générateurs de ce corps, l'oxyde de carbone et l'eau. Le gaz produit dans l'expérience de M. Bouchard est uniquement composé d'oxyde de carbone, mélangé d'une trace de vapeurs de chloroforme entraînées mécaniquement.

La levure de bière est étrangère à sa formation. Elle l'active seulement, en jouant sans doute le rôle de corps poreux. Les copeaux de sapin, le chlorure de calcium, le bioxyde de manganèse, un courant de gaz inerte agissent d'une façon analogue. La réaction se fait donc aux dépens du chloroforme et de la potasse. Comme le formiate est stable, en liqueur alcaline, on ne peut admettre sa formation préalable suivie d'une déshydratation. Il en résulte qu'il n'entre plus 3 molécules d'alcali en réaction, mais 1 ou 2 seulement :

$$CHCl^3 + 2KOH = 2KCl + H^2O + CO + HCl,$$
$$CHCl^3 + KOH = KCl + 2HCl + CO.$$

» Tel est le mode principal de décomposition du chloroforme, quand on met en présence 10^{gr} de ce corps avec 400^{gr} d'eau, tenant en dissolution 50^{gr} de potasse. L'oxyde de carbone a été caractérisé par sa flamme bleue, sa combinaison avec le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, le réactif de M. Berthelot (azotate d'argent ammoniacal) et, enfin, l'analyse eudiométrique. 10 volumes de gaz se combinent avec 5 volumes d'oxygène en donnant 10 volumes d'acide carbonique. La production de formiate et de carbonate de potassium, aux dépens d'oxychlorure de carbone d'abord formé, n'est qu'accessoire.

» La lumière solaire active, l'obscurité ralentit ce mode de décomposition du chloroforme. Une chaleur modérée l'accélère, comme la lumière, sans doute en augmentant la solubilité du chloroforme. La potasse mise en contact avec ce corps, sans l'intermédiaire de l'eau, ne donne aucun dégagement gazeux.

» Le méthyl et le phénylchloroforme ne donnent pas cette réaction. Il en est de même du chlorure de méthylène et du tétrachlorure de carbone. Le bromoforme se décompose comme le chloroforme, mais plus lentement, en raison de sa moindre solubilité. L'iodoforme, insoluble dans l'eau, n'est pas décomposé.

» Le chloral, comme on devait s'y attendre, donne la même réaction que le chloroforme, mais plus rapidement. La chaleur dégagée dans la première phase de sa destruction, en formiate et chloroforme, rend plus active l'action de la potasse sur le chloroforme d'abord formé.

» Les carbonates et bicarbonates alcalins ne provoquent pas de décomposition analogue. L'ammoniaque est, de même, sans action à froid. M. André a montré qu'elle peut, comme l'eau seule du reste, décomposer

le chloroforme avec production d'oxyde de carbone, sous l'influence de la chaleur, en tubes scellés, à 200°-225°.

» On sait que la recherche toxicologique du chloroforme se fait, soit en recueillant dans une solution d'azotate d'argent le chlore et l'acide chlorhydrique provenant de sa décomposition par la chaleur, soit en provoquant la formation d'une carbylamine. Ces deux réactions ne sont nullement caractéristiques. D'autres composés chlorés volatils donnent la première; l'iodoforme donne facilement la seconde. La production de 90^{cc} d'oxyde de carbone, à froid, en solution alcaline étendue, aux dépens du chloroforme, m'a permis de reconnaître 1^{cc} de ce corps dissous dans 400^{gr} d'eau. La Toxicologie pourra donc mettre à profit la réaction que je signale. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'argent-cyanamide* CAz^2Ag^2.
Note de M. **Paul Lemoult.**

« Parmi les dérivés métalliques du cyanamide, la combinaison argentique est une des plus caractéristiques; elle se forme quand on fait réagir, sur une solution aqueuse de cyanamide, une solution ammoniacale de AzO^3Ag.

» On obtient un précipité jaune. On le sépare des eaux-mères et on le sèche à température aussi basse que possible : c'est la combinaison bi-argentique CAz^2Ag^2; mais il est bien rare qu'elle soit pure, sa teneur en Ag est trop faible. Pour obtenir le produit pur, on met celui-ci en suspension dans l'eau froide et on le décompose à froid par un excès de AzO^3H; la dissolution n'est jamais totale; il reste des flocons noirâtres, d'autant plus abondants que la dessiccation et la décomposition ont lieu à température plus élevée. La liqueur filtrée est précipitée peu à peu par de l'ammoniaque, et en répétant plusieurs fois ce traitement on obtient le produit chimiquement pur. La teneur en Ag de celui dont je me suis servi, évaluée par la transformation en AgCl, s'élève à 84,24 et 84,1 pour 100 (théorie : 84,37).

» On peut également l'évaluer par la calcination qui laisse l'argent métallique, mais comme la décomposition est explosive, l'opération demande à être conduite avec soin pour éviter les projections, et réussit assez rarement. L'argent-cyanamide est complètement insoluble dans l'eau; un échantillon, bouilli pendant plusieurs heures dans l'eau pure, ne change pas de poids à $\frac{1}{1000}$ près; si l'eau est ammoniacale, il y a une légère dissolution à chaud, mais elle ne se produit pas à froid.

» Pour déterminer la chaleur de formation de ce corps j'ai employé les deux méthodes suivantes : 1° synthèse comme dans la préparation; 2° dissolution dans les acides étendus.

» Dans le premier cas, j'ajoute, à une solution titrée d'azotate d'argent ammoniacale, une solution titrée de cyanamide en quantité théoriquement correspondante ou en quantité inférieure; dans tous les cas, le phénomène thermique est le même. La chaleur dégagée, rapportée à la molécule, est de $9^{Cal},64$ (moyenne entre $9^{Cal},61$ et $9^{Cal},67$):

$$\begin{aligned}&C\,Az^2H^2 \text{ diss.} + 2(Az\,O^3Ag \text{ ammoniacal}) \text{ diss.}\\&= 2\,Az\,O^3Az\,H^4 \text{ diss.} + C^2Az^2Ag^2 \text{ sol.} \ldots\ldots \quad +9^{Cal},64\end{aligned}$$

» Cette expérience est contrôlée par la suivante : si l'on fait réagir la solution d'azotate d'argent sur une solution ammoniacale de cyanamide, la chaleur dégagée n'est plus que $8^{Cal},46$ (moyenne de trois expériences identiques); mais j'ai montré que la neutralisation du cyanamide dissous par l'ammoniaque en excès dégage déjà $1^{Cal},38$; ce nombre, ajouté à $8^{Cal},46$, donne le total $9^{Cal},84$ qui présente avec le nombre précédent un accord satisfaisant (moyenne, $9^{Cal},74$). Pour déduire de cette donnée le nombre cherché, il fallait avoir la constante thermique de la solution de sel d'argent employée; j'ai répété dans le calorimètre la préparation de cette solution, en ajoutant de l'ammoniaque à de l'azotate d'argent jusqu'à disparition complète du précipité formé tout d'abord; il faut pour cela environ 2 molécules d'ammoniaque et la chaleur dégagée s'élève à $8^{Cal},05$, même quand il y a excès d'alcali :

$$Az\,O^3Ag \text{ diss.} + \text{p. } Az\,H^3 \text{ diss.} = (Az\,O^3Ag \text{ ammoniacal}) \text{ diss.} \ldots\ldots \quad +8^{Cal},05$$

» Dans la réaction génératrice du cyanamide d'argent, 1 molécule d'ammoniaque se porte sur l'acide azotique devenu libre, l'autre reste dans la liqueur à l'état libre, mais je me suis assuré qu'elle n'exerce aucun effet thermique sur le précipité formé. On peut donc déduire des données précédentes l'équation relative à la formation, à partir des éléments, du cyanure d'argent:

$$C + Az^2 + Ag^2 = C\,Az^2Ag^2 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad -50^{Cal}$$

» Dans la seconde série d'expériences, je me suis servi de l'acide azotique, puis de HCl. Dans le premier cas, il faut employer un grand excès d'acide : si l'on ne prend que la quantité théorique, un quart à peine du métal est déplacé, et il reste beaucoup de cyanamide d'argent non attaqué; avec un excès, la dissolution est presque complète, mais je n'ai pu éviter la formation des flocons noirâtres que j'ai signalés. Le phénomène thermique correspondant, rapporté à la molécule, est une absorption de $11^{Cal},2$:

$$2\,Az\,O^3H \text{ diss.} + C\,Az^2Ag^2 \text{ sol.} = C\,Az^2H^2 \text{ diss.} + 2\,Az\,O^3Ag \text{ diss.} \ldots\ldots\ldots \quad -11^{Cal},2$$

» De ce nombre on déduit immédiatement, en se rappelant que l'acidité de l'eau n'influe pas sur la chaleur de dissolution du cyanamide :

$$C + Az^2 + Ag^2 = C\,Az^2Ag^2 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad -52^{Cal},4$$

» Quand on fait réagir à froid un excès d'HCl étendu, sur l'argent-cyanamide, celui-ci est entièrement décomposé; la liqueur est tout à fait limpide et tout l'Ag passe à l'état de chlorure car l'$Az\,O^3H$ même bouillant n'enlève pas la moindre trace

d'Ag au précipité qui se forme de suite. La décomposition est donc intégrale et se prête tout à fait à des mesures calorimétriques; elle dégage $19^{Cal},25$ (moyenne entre 19,1, 19,32 et 19,33) :

$$CAz^2Ag^2 \text{ sol.} + 2HCl \text{ diss.} = 2AgCl \text{ sol.} + CAz^2H^2 \text{ diss.} \ldots\ldots\ldots \quad +19^{Cal},25$$

D'où l'on déduit l'équation de formation

$$C + Az^2 + Ag^2 = CAz^2Ag^2 \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad -52^{Cal}$$

» Ce dernier nombre est intermédiaire entre les deux premiers; on voit facilement que c'est lui qui a le plus de chances d'être exact; en effet, dans la décomposition par AzO^3H, la liqueur n'est pas parfaitement limpide; la décomposition est sans doute incomplète par suite d'un partage, très inégal d'ailleurs, entre l'acide et le cyanamide, et le nombre qui la mesure, $-11^{Cal},2$, est trop faible en valeur absolue; s'il en est ainsi, le nombre $-52,4$ est trop élevé en valeur absolue. Le premier nombre, -50^{Cal}, résulte d'expériences plus complexes, où il peut encore y avoir partage du métal, et présente moins de chances d'exactitude. Le dernier nombre, au contraire, résulte d'une décomposition reconnue intégrale; les chances d'exactitude semblent être de ce côté, et nous admettrons le nombre correspondant.

» Ce chiffre est tout à fait d'accord avec les propriétés explosives du composé qui nous occupe; celui-ci, chauffé à l'air libre, se décompose violemment bien avant qu'on ait atteint la température de 200°. J'ai voulu voir s'il en serait ainsi en l'absence d'oxygène; un poids connu de cyanamide d'argent fut enfermé dans un tube scellé, où j'avais fait le vide; ce tube fut porté par degrés successifs à 360°; le corps ne manifestait aucune trace d'altération, quoiqu'il ait été maintenu pendant plusieurs heures à cette température, ainsi qu'à un certain nombre de températures intermédiaires. Son poids n'a pas varié et sa teneur en Ag est restée fixe; ce même échantillon se détruit violemment à 200° à l'air libre, grâce sans doute à la chaleur dégagée par la combustion du carbone, laquelle porte à environ 150^{Cal} le phénomène thermique correspondant à cette destruction. »

ZOOLOGIE. — *Observations sur les Crabes de la famille des Dorippidés.* Note de M. E.-L. Bouvier, présentée par M. A. Milne-Edwards.

« Les Dorippidés sont des Crabes qui habitent, pour la plupart, les profondeurs plus ou moins grandes des océans. Avant les explorations sous-

marines effectuées pendant ces vingt dernières années, ils se répartissaient dans 3 genres (*Dorippe*, *Ethusa*, *Palicus*) et ne comptaient pas plus de 13 espèces; depuis, leur nombre s'est progressivement élevé à 60 espèces qui se distribuent dans 9 genres. Ayant eu à ma disposition la plupart de ces formes, j'ai pensé qu'il serait utile d'en tirer parti pour fixer les origines et l'évolution de la famille.

» Si les Dromidés se placent au premier rang parmi les Crabes, et rattachent ces derniers aux Macroures du groupe des Homards, les Dorippidés viennent immédiatement ensuite et doivent être considérés comme des Dromidés modifiés. Ce fait est aujourd'hui admis sans conteste par le plus grand nombre des zoologistes; mais c'est tout ce que l'on sait sur l'origine de la famille et personne n'a fixé jusqu'ici, avec plus de précision, son vrai point de départ. Or, les Dromidés comprennent trois sous-familles fort distinctes (*Homoliens*, *Dromiens*, *Dynoméniens*), et l'on est en droit de se demander quelle est, de ces trois sous-familles, celle dont sont issus les Dorippidés.

» Cette question n'est pas difficile à résoudre. Presque tous les Dorippidés présentent une ligne latérale et, dans beaucoup d'entre eux, les femelles sont munies de sillons particuliers sur la face sternale du thorax. Ces deux caractères fondamentaux se retrouvent dans les Dromiens et les Dynoméniens, et comme ils font défaut chez les Homoliens, cette dernière sous-famille se trouve de fait écartée. D'un autre côté, beaucoup de Dorippidés ont un rostre franchement triangulaire comme les Dynoméniens; en outre, leur groupe le plus primitif, celui des Palicés, ressemble à cette dernière sous-famille par ses pattes de la dernière paire qui sont seules modifiées et ramenées sur le dos. Les Dorippidés se rattachent donc aux Dromidés de la sous-famille des Dynoméniens.

» Les modifications adaptatives qui ont transformé les Dromidés en Dorippidés ont essentiellement porté sur les organes respiratoires. L'appareil efférent a évolué d'une manière assez progressive: les deux orifices expirateurs, très éloignés chez les Dromidés, se sont rapprochés peu à peu et ont fini par se fusionner dans une gouttière endostomienne plus ou moins saillante du côté frontal. Mais il n'en a pas été de même des orifices afférents. Situés à la base même des pattes antérieures chez les Dromidés, tantôt ils se sont réduits jusqu'à se fermer complètement, tantôt ils se sont agrandis, allongés et ont pris la forme d'une fente où se meut l'article basilaire des pattes-mâchoires externes, avec son long épipodite. De là deux

sous-familles, deux séries séparées, qui diffèrent d'ailleurs l'une de l'autre par d'autres caractères importants.

» Parmi ces derniers, les plus typiques sont ceux qui ont trait à l'appareil génital femelle. Dans les espèces de la première série, l'orifice sexuel femelle est resté à la base des pattes de la troisième paire comme chez les Dromidés; en outre, les œufs sont peu nombreux, très gros et donnent certainement des jeunes peu différents de l'adulte. Dans la seconde série, l'orifice sexuel femelle est devenu sternal comme chez les Crabes, en même temps que les œufs, nombreux et petits, produisent des formes larvaires peu avancées. Je ne vois pas quelle relation existe entre ces deux ordres de caractères; mais, en ce qui concerne la position des orifices sexuels, il est permis de dire que les Dorippidés du premier groupe sont loin d'avoir achevé leur évolution, car les Leucosidés, qui s'en rapprochent beaucoup, présentent déjà ces orifices sur la face sternale.

» Quant à l'évolution particulière des deux sous-familles, elle me paraît être en rapport étroit avec la dimension des œufs. Avec de gros œufs et par conséquent une éclosion tardive, les jeunes sont forcément peu différents de l'adulte et mal doués au point de vue de la natation; la dissémination, et par suite la diversification des formes, doivent être limitées. Avec de petits œufs et l'éclosion précoce qui en résulte, les jeunes sont des larves nageuses très propres à disséminer et à faire varier les formes. En fait, les Dorippidés de la première série sont bien moins nombreux que la seconde : on en connaît 10 espèces, contre 50 qui appartiennent au second groupe.

» Comme les Dynoméniens primitifs (*Acanthodromia*, *Dynomene ursula* très voisine de la *D. Filholi*), les Dorippidés ont pris naissance dans la mer des Antilles et dans les parties voisines du Pacifique, à une époque où l'isthme de Panama n'avait pas encore surgi du fond des eaux. La mer des Antilles, en effet, ne compte pas moins de 25 espèces appartenant à tous les genres, sauf les genres *Cymonomops* et *Dorippe* qui sont ceux où, dans chaque sous-famille, l'évolution a pris sa plus grande intensité. Bien plus, ce sont les formes primitives qui abondent dans la mer des Antilles (15 espèces de *Palicus* sur 22, toutes les espèces connues des genres *Cymopolus* et *Corycodus*), tandis que les formes ultimes dominent dans les centres éloignés de cette mer (10 Dorippes sur 12 dans l'aire indo-pacifique occidentale, *Cymonomops*). Il est à remarquer que plusieurs espèces propres à la mer des Antilles se retrouvent dans l'Atlantique oriental, ou sont représentées par des formes très voisines dans les eaux américaines du

Pacifique. Joints à beaucoup d'autres de même nature, ces faits permettent de penser que, à une époque peu éloignée de nous, le détroit de Panama existait encore et que les relations entre les deux rives de l'Atlantique étaient beaucoup plus étroites qu'aujourd'hui ([1]). »

ZOOLOGIE. — *Sur un type nouveau* (Metchnikovella *n. g.*) *d'organismes parasites des Grégarines*. Note de MM. **Maurice Caullery** et **Félix Mesnil**, présentée par M. Duclaux.

« Les points sablonneux des côtes de la Hague (anses de Vauville, d'Escalgrain, de Saint-Martin) présentent, entre autres Annélides, le *Spio Martinensis* Mesnil, qui renferme, d'une façon assez constante, dans le tube digestif, une Grégarine aplatie (*fig.* 1-3) mesurant jusqu'à 200 μ (probablement *G. Spionis* Köll.). Chez les individus provenant d'Escalgrain, nous avons trouvé, dans la Grégarine, un organisme parasitaire d'un type assez particulier.

» Chez les Grégarines normales, l'entocyte est constitué par des granulations très uniformes, au milieu desquelles tranche le noyau. Chez certaines, au contraire, dans l'entocyte, se détachent une ou plusieurs vacuoles claires, peu réfringentes (*fig.* 1). Chez d'autres, l'entocyte est parcouru, dans tous les sens et dans toute sa masse, par des traînées hyalines, peu réfringentes, d'un calibre sensiblement constant et dont la *fig.* 2 ne reproduit qu'imparfaitement l'aspect. Chez d'autres enfin (*fig.* 3), l'entocyte renferme des corps figurés, de forme constante, à contours bien marqués, assez réfringents, allongés suivant l'axe de la Grégarine, en un fuseau mesurant 30 μ à 50 μ de long sur 4 μ de large. Ils peuvent coexister avec les traînées; ils sont souvent en grand nombre (une centaine environ) et remplissent alors à peu près complètement le volume de la Grégarine.

» Dans tous les cas, le noyau de celle-ci est parfaitement intact, ce qui exclut toute connexion entre les phénomènes précédents et sa sporulation. De plus, quand ces altérations existent, elles atteignent presque tous les individus, quelle que soit leur taille, habitant un même *Spio*. Ces circonstances suggèrent l'hypothèse d'un parasitisme.

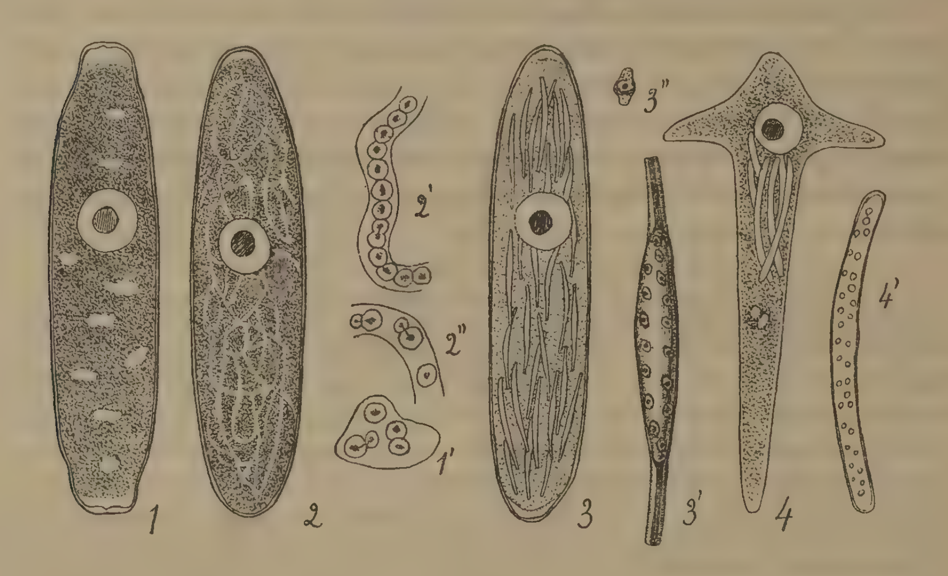
» L'étude des matériaux fixés, colorés et coupés fournit les résultats suivants. Les

---

([1]) Les deux sous-familles dont j'ai parlé plus haut sont celles des CYCLODORIPPINÉS et des DORIPPINÉS. Dans un travail ultérieur, je montrerai que la première se divise naturellement en deux tribus : Cymonomés (*Cymopolus*, *Cymonomus*) et Cyclodorippés (*Corycodus*, *Cyclodorippe*, *Cymonomops*), la seconde en deux autres : Palicés (*Palicus*) et Dorippés (*Ethusa*, *Ethusina*, *Dorippe*).

vacuoles claires et les traînées hyalines sont *dépourvues de membrane* et renferment une série de petits corps colorables (noyaux), arrondis ou légèrement allongés, généralement assez irréguliers de forme, mesurant environ 1 μ; chacun d'eux est entouré d'une couche de protoplasme assez homogène. Il y a, dans une vacuole, un certain nombre de cellules ainsi constituées, isolées ou réunies par deux (schéma 1′). Dans une traînée, on a généralement une disposition en streptocoque (schéma 2′); quelquefois pourtant les cellules sont séparées (schéma 2″). La multiplication scissipare est évidente; le fait qu'on trouve des ensembles de deux cellules dont l'une est nettement plus petite que l'autre (*fig.* 1′ et 2″) semble indiquer une gemmiparité (cela s'observe surtout sur des Grégarines écrasées vivantes).

» Les corps en fuseau sont des kystes (*fig.* 3′), à membrane épaisse. Leur portion médiane (sur les $\frac{3}{5}$ de la longueur) est légèrement renflée et renferme des corpuscules



nucléés (*fig.* 3″) bien individualisés, de 2μ,5 de long, généralement au nombre de 16, disposés sur deux lignes, sauf aux extrémités (*fig.* 3′). Les deux bouts du fuseau sont pleins et ont une affinité spéciale pour les colorants qui en imprègnent d'abord la partie axiale.

» Ces diverses formations ne nous paraissent pouvoir s'interpréter que comme les états successifs d'un organisme parasite de la Grégarine. Le début de l'infection est marqué par une vacuole dans l'entocyte. Le cas où celui-ci offre plusieurs vacuoles isolées correspond soit à une infection répétée, soit à une multiplication endogène de l'élément parasitaire primitif.

» Dans chaque vacuole, la cellule infestante se multiplie à la fois *par scissiparité et par bourgeonnement* (*fig.* 1′, 2′ et 2″) et est le point de départ soit d'un groupe formant une grande vacuole, soit d'une traînée. Le parasite se propage ainsi graduellement dans toute la Grégarine. La formation des kystes doit être rapide et simultanée; elle a lieu quand la Grégarine est complètement envahie, probablement lorsque,

épuisée, elle ne peut plus fournir à un accroissement du parasite. Le détail de la genèse des kystes est difficile à suivre; ils résultent, autant que nous l'avons observé, d'une transformation, *in situ*, de portions de traînées qui s'entourent d'une membrane, augmentent ainsi de réfringence, et renferment d'emblée un certain nombre de cellules. Peut-être celles-ci se divisent-elles transversalement pour former les deux files observées; finalement elles deviennent les éléments figurés en 1″ que nous considérons comme des spores. Des éléments homologues paraissent exister librement en dehors des kystes.

» Les kystes constituent la forme de résistance et de propagation du parasite. Il est probable que la Grégarine finit par se rompre, et les kystes, mis en liberté, peuvent, après dissolution ou rupture de leur membrane sous l'influence du liquide intestinal de l'Annélide, fournir des éléments d'infection à d'autres Grégarines. Cette évolution du kyste peut se produire soit dans l'individu même de *Spio* où il s'est formé, soit, après rejet à l'extérieur, dans un autre individu. L'infection des Grégarines peut être très précoce; nous avons trouvé le parasite à divers états dans des céphalins. Parmi les *Spio* d'Escalgrain, 30 pour 100 au moins présentaient des Grégarines contaminées.

» Nous proposons pour le parasite le nom générique de *Metchnikovella*. L'espèce qui vient d'être étudiée s'appellera *M. Spionis*.

» Nous avons trouvé une autre espèce très voisine dans une Grégarine (*fig.* 4) en T (*G. Anchorina*) du tube digestif d'un Capitellien (*Capitellides Giardi* Mesnil), recueillie également sur la côte de la Hague. *Metchnikovella Capitellides* a des kystes (*fig.* 4′) légèrement arqués, quelquefois un peu enflés au milieu de la partie concave, mesurant 50^{μ} sur $3^{\mu}5$ et renfermant environ 32 corpuscules.

» Certains auteurs avaient déjà observé des kystes de *Metchnikovella*, mais sans réussir à les interpréter. Claparède [1] a figuré ceux d'une espèce parasite d'une Grégarine de *Phyllodoce;* il les a considérés comme étant probablement des pseudonavicelles de la Grégarine, formés dans l'entocyte, sans enkystement préalable. Il s'agit sans aucun doute d'une *Metchnikovella*.

» Léger [2] a signalé dans l'entocyte deux Grégarines (*Platycystis* sp. et *Sycia inopinata* Léger), habitant le tube digestif d'un Cirratulien (*Audouinia* sp.), des corpuscules qui sont certainement des kystes de *Metchnikovella;* il a bien noté l'intégrité du noyau des *Sycia,* mais n'ayant vu ni la structure

---

(1) Claparède, *Études sur les Annélides, Turbellariés, Opalines, Grégarines observés dans les Hébrides* (*Mém. Soc. Phys.*, Genève, 1861, p. 159, Pl. IV, *fig.* 8-9).

(2) Léger, *Recherches sur les Grégarines* (*Tablettes zoologiques*, t. III : Poitiers, 1892, p. 87-91, Pl. V, *fig.* 3-8 et 13-16).

des kystes, ni les stades qui précèdent leur formation, il n'en a pas reconnu la véritable nature.

» Nous considérons provisoirement comme spécifiquement distincts les parasites de Grégarines différentes. La forme et les dimensions des kystes, le nombre des spores qu'ils contiennent, paraissent devoir fournir des caractères précis pour séparer les diverses espèces de *Metchnikovella*. D'après les faits précédents, ce doivent être des organismes assez répandus, au moins chez les Grégarines intestinales des Annélides marines.

» La *Metchnikovella* ne nous paraît avoir d'affinités bien précises avec aucun des groupes particuliers d'organismes inférieurs. Peut-être, par sa multiplication à la fois scissipare et gemmipare, par l'apparition brusque de formes de résistance à aspect réfringent, n'est-elle pas sans analogie avec les *Holospora* Hafkine [1], parasites du macro- ou du micronucleus des Infusoires ciliés. Mais, chez cet organisme, il n'y a pas de kystes pluricellulaires; de plus les *Holospora* ne se présentent que rarement en longues traînées [2]. Comme les *Holospora*, les *Metchnikovella* sont donc pour le moment très isolées. »

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Sur une bactérie pathogène pour le Phylloxera et pour certains Acariens.* Note de M. **L. Dubois**, présentée par M. Ranvier.

« Cet élément microbien a été rencontré dans un mélange de terre et de fumier, laissé en sac depuis plusieurs années, à une profondeur d'environ $0^{m},50$.

» Il détermine, chez certains Hémiptères, une véritable infection, ayant probablement la voie buccale pour porte d'entrée. Les corps des insectes qui ont succombé renferment le microrganisme, qu'il est parfois possible de retrouver à l'examen microscopique et à la culture. Enfin, dans certains sols, il paraît susceptible de conserver sa virulence pendant un très long temps.

» Il se présente sous deux formes : filaments longs de 4μ à 7μ, grêles,

---

(1) Hafkine, *Ann. Inst. Pasteur*, t. IV, 1890, p. 148 et suivantes, Pl. III-IV.

(2) Balbiani (*Journ. de Physiologie de l'homme et des animaux*, t. IV, 1861, p. 509 et suivantes) en a cependant observé.

ondulés, mesurant $0^{\mu},3$ à $0^{\mu},4$ de large, ou coccus de $0^{\mu},2$ à $0^{\mu},3$, peu mobiles, à zone annulaire nettement différenciée par une teinte plus sombre, entourant une partie centrale plus claire, mais ne présentant jamais de vacuole. Il ne semble pas que ces cocci soient des spores, car, dans certaines cultures, ils constituent la presque totalité des éléments.

» Ces éléments microbiens ne sont que peu ou pas colorables par les méthodes usuelles.

» La technique qui, jusqu'à présent, m'a donné les résultats les moins mauvais est la suivante :

» A 10^{cc} d'une solution de tannin à 25 pour 100, ajouter une solution de sulfate ferreux jusqu'à coloration noire. Chauffer le mélange à 50° et y laisser la lamelle vingt-cinq minutes. Plonger alors la lamelle, sans la laver, quinze minutes, dans une solution de potasse à 1 pour 100. Laver à l'eau. Colorer à chaud, avec solution anilinée sodique de fuchsine. Examiner dans l'eau.

» La coloration est instable et s'obtient difficilement avec les formes en cocci et les vieilles cultures.

» Cette bactérie est anaérobie, du moins avec les milieux de culture habituels. Elle ne se développe bien qu'en l'absence d'oxygène, mais la culture n'est jamais luxuriante. Les limites de température les plus propices à sa végétabilité oscillent entre 20° et 30°.

» Les expériences ont surtout été faites avec le Phylloxera, dont il est actuellement très facile de se procurer des échantillons.

» Avec des racines phylloxérées, j'ai formé 12 lots :

» 1 et 2. Racines placées sur une couche de buvard, et ensemencées avec la bactérie.

» 3 à 10. Racines mises en terre dans des vases à germination et ensemencées avec la bactérie.

» 11 et 12. Racines mises en terre, non ensemencées, destinées à servir de témoins.

» Au bout de deux jours, les insectes de 1 et 2 avaient succombé.

» Après cinq jours, on ne trouvait plus d'insectes vivants dans aucun des vases ensemencés.

» Parfois il a été possible de découvrir la bactérie dans le corps des insectes morts.

» Dans les témoins 11 et 12, au bout de sept jours, on trouvait encore de nombreux insectes vivants.

» La virulence de l'élément microbien paraît varier suivant la constitution chimique du sol et les influences atmosphériques. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la détermination du sexe chez le Chanvre.* Note de M. **Molliard**, présentée par M. G. Bonnier [1].

« Les différentes expériences faites jusqu'ici sur le Chanvre pour rechercher si les conditions extérieures peuvent avoir une influence sur la détermination du sexe à partir de la graine, ou si, au contraire, ce sexe est définitivement déterminé une fois la graine constituée, semblent montrer que, quels que soient le terrain, l'exposition, le climat, etc., la proportion des pieds mâles et femelles est sensiblement constante pour un même lot de graines [2]; les variations naturelles du milieu semblent donc avoir une action nulle sur la détermination du sexe d'une graine donnée, ou du moins une action se traduisant par une variation, dans le rapport des individus mâles aux individus femelles, qui est de même ordre que les erreurs de statistique.

» Cependant Gasparrini [3] dit que, dans des conditions *extraordinaires*, telles que des semis hâtifs, on peut obtenir des pieds hermaphrodites de Chanvre; il ne dit rien de la nature des graines qui ont donné ces individus hermaphrodites, dont plusieurs tératologistes ont signalé l'existence.

» Il m'a suffi, pour réaliser un ensemble de conditions qui amène la transformation des organes mâles du Chanvre en organes femelles, de semer en pots, dans la serre du laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences, des graines de Chanvre appartenant à un même lot que celles qui m'ont servi à d'autres expériences, faites dans des conditions qui s'éloignaient peu des conditions de culture ordinaire et qui ne m'ont alors donné que des individus parfaitement normaux.

» Un grand nombre des pieds mâles cultivés en pots présentaient des modifications plus ou moins profondes dans les fleurs, modifications consistant essentiellement dans la transformation des étamines en carpelles; j'ai pu observer toutes les transitions entre la fleur mâle et la fleur femelle normales; je n'insisterai pas ici sur les transformations que subit ainsi la

---

[1] Travail du laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Paris, dirigé par M. G. Bonnier.

[2] Voir G. Briosi et G. Tognini, *Intorno alla anatomia della Canapa*. I. *Organi sessuali*. Milano, 1894.

[3] G. Gasparrini, *Ricerche sulla embriogenia della Canapa*. Napoli, 1862.

fleur mâle et qui tendent, au point de vue de la morphologie pure, à faire regarder la fleur du Chanvre comme unisexuée fondamentalement et non par avortement.

» C'est surtout au point de vue physiologique que ces transformations me semblent avoir de l'intérêt. Dans une des expériences que je rapporte, j'ai constaté que, sur 147 graines qui s'étaient développées (160 avaient été mises à germer), 119 avaient donné naissance à des individus à fleurs femelles bien constituées et les 28 autres à des pieds mâles à fleurs toutes plus ou moins transformées; on compte donc ici 425 individus femelles pour 100 individus mâles transformés. Supposons encore que les 13 graines qui n'ont pas germé aient donné des pieds mâles, cela ferait encore 290 pieds femelles pour 100 mâles; or, dans les centaines de statistiques que j'ai faites sur des pieds de Chanvre provenant du même lot de graines et mises à germer dans des conditions normales, statistiques effectuées sur des nombres comparables à ceux dont il vient d'être question, j'ai toujours trouvé, pour 100 individus mâles, de 72 à 164 pieds femelles. Il me paraît donc évident qu'ici, parmi les individus femelles, s'en trouvent provenant de graines qui, dans des conditions normales, auraient donné naissance à des individus mâles. Nous sommes d'ailleurs confirmés dans cette manière de voir par les nombreuses transformations qui nous font observer, sur des pieds comptés comme mâles, des fleurs différant à peine des fleurs femelles. En ne tenant compte que de l'examen morphologique, ces dernières nous apparaissent comme la dernière transformation des fleurs des pieds mâles; en dehors des considérations de statistique, nous assistons donc ici, en quelque sorte, à la transformation d'un sexe dans l'autre, souvent sur un même pied, mais plus nettement encore en considérant l'ensemble des fleurs modifiées.

» A la plupart des très nombreuses expériences entreprises, soit sur des animaux, soit sur des végétaux, pour étudier l'influence du milieu, plus particulièrement de l'aliment, sur la détermination du sexe à partir de l'œuf ou d'un stade embryonnaire quelconque, on peut reprocher qu'il n'est pas tenu compte des individus qui disparaissent au cours des expériences, et que celles-ci nous renseignent mieux sur la résistance de tel ou tel sexe à diverses conditions que sur le problème qu'on s'était posé. L'expérience que je rapporte, et que j'ai reproduite plusieurs fois, échappe à ce grave reproche, car : 1° il est tenu compte de toutes les graines semées; 2° sur un pied, considéré isolément, on assiste à la transformation d'un sexe dans un autre.

» La théorie actuellement dominante, sur les causes de la détermination de tel ou tel sexe, est qu'une nutrition abondante favorise la production d'individus femelles; or, les pieds de Chanvre dont il est question étaient dans de très mauvaises conditions de développement, conditions qu'il me reste à préciser et à isoler par de nouvelles expériences; leur taille dépassait à peine $0^{m},20$; ils étaient très peu ou pas ramifiés et mouraient peu de temps après leur floraison; en admettant que la loi formulée plus haut soit généralement exacte, elle souffre ici une exception très nette : la transformation plus ou moins complète des étamines en carpelles accompagne ici un très faible développement de l'appareil végétatif.

» *En résumé*, les expériences que je viens de rapporter montrent :

» 1° *Que le milieu peut agir sur la détermination du sexe du Chanvre, à partir de la graine;*

» 2° *Que, contrairement à la théorie actuellement admise, la transformation des fleurs mâles en fleurs femelles s'opère, en ce cas, dans des conditions désavantageuses pour le développement de l'appareil végétatif.* »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des sels minéraux sur la forme et la structure du Lupin.* Note de M. **Dassonville**, présentée par M. Gaston Bonnier [1].

« J'ai étudié l'action des sels minéraux sur la végétation du Lupin en opérant de la façon que j'ai décrite, dans une Note précédente, au sujet de diverses Graminées; c'est-à-dire que j'ai fait germer des graines, les unes dans l'eau distillée, les autres dans la solution de Knop.

» Ces recherches ont porté sur vingt-cinq graines, dans chaque culture; elles ont donné les résultats suivants :

» 1° Morphologie externe. — A. *Racine.* — Dans les sels, la racine principale, longue de 20^{cm}, est grêle dans ses deux tiers inférieurs; puis elle augmente progressivement, mais sans dépasser 3^{mm} au niveau de l'axe hypocotylé. Les flancs sont garnis de nombreuses radicelles ramifiées, atteignant 5^{cm} de long et irrégulièrement disposées. L'extrémité inférieure est terminée par une coiffe apparente.

» Dans l'eau distillée, la racine atteint au plus 3^{cm} de long. Son diamètre atteint 1^{cm}.

---

[1] Travail du laboratoire de Biologie végétale de Fontainebleau, dirigé par M. G. Bonnier.

Sur deux génératrices opposées sortent des radicelles très courtes (3^{mm}), assez épaisses, concrescentes entre elles et qu'on peut détacher d'un seul bloc, en laissant, sur la racine principale, deux profonds sillons.

» B. *Tiges et feuilles.* — L'axe hypocotylé est trois fois plus long (8^{cm}) dans la solution saline que dans l'eau distillée ; les diamètres sont à peu près les mêmes. La tige est courte dans les deux cas ; mais, tandis que, dans la solution de Knop, elle donne naissance à des folioles largement étalées (de 12^{mm} en moyenne), longuement pétiolées, à limbe épais et de couleur verte tirant sur le jaune, dans l'eau distillée, les folioles restent ployées suivant leur nervure médiane, ont une surface moindre et ont une couleur vert foncé ; le pétiole est relativement court.

» 2° Morphologie interne. — A. *Racine.* — En présence des sels, les dimensions des cellules de la moelle et de l'écorce sont augmentées. Ce fait est surtout accentué pour l'endoderme ; en outre, les parois des cellules de cette assise sont très peu lignifiées. Il faut une grande attention pour reconnaître, sur les faces latérales, un point à peine perceptible et que colore le vert d'iode. Dans l'eau distillée, les cellules de l'endoderme sont trois fois moins grandes ; leurs faces latérales sont très fortement lignifiées dans toute leur étendue.

» La solution de Knop augmente, en outre, le nombre des fibres péricycliques de la racine ; elle les répartit d'une façon régulière, mais elle diminue l'épaississement de chacune d'elles. Toutefois les modifications de l'appareil vasculaire sont les plus importantes :

» Vers l'extrémité de la racine, le bois primaire a deux faisceaux égaux dans chaque culture ; mais les parois des vaisseaux sont plus lignifiées dans l'eau distillée et leur lumière est plus faible.

» Dans la solution de Knop, les premières traces de segmentation cellulaire commencent vers le tiers à partir de l'extrémité inférieure de la racine. A ce niveau, l'appareil vasculaire est représenté par les faisceaux primaires auxquels s'adjoignent deux systèmes de vaisseaux dont les origines distinctes exigent quelques mots d'explication. Si l'on examine les coupes prises au tiers inférieur, on voit que les faisceaux ligneux sont garnis sur leurs flancs de larges cellules non segmentées. Plus haut, ces cellules se divisent, lignifient leur paroi et forment ainsi des arcs de métaxylème adossés aux faisceaux primaires.

» C'est au niveau du liber primaire que l'assise génératrice normale commence à donner ses premiers cloisonnements. Cette assise différencie aussitôt son bois à l'intérieur; et, ce bois secondaire venant s'unir aux arcs de métaxylème dont je viens de parler, il se constitue un anneau ligneux complet qui a, comme je viens de le dire, deux origines différentes.

Le cloisonnement de l'assise génératrice s'avance progressivement vers le dos du faisceau primaire. La différenciation définitive de ce méristème se fait très lentement. Aussi voit-on en dehors du métaxylème primaire quelques rares vaisseaux à parois non encore lignifiées, qui sont les vraies formations secondaires.

» Dans l'eau distillée, les larges cellules situées sur le flanc des faisceaux ligneux primaires se segmentent et ne se différencient pas en métaxylème primaire. C'est le développement précoce de l'assise génératrice secondaire qui pourvoit à la formation de l'appareil vasculaire. En effet, le fonctionnement de cette assise commence tout près du sommet. En outre, ce n'est plus au niveau du liber que se produisent ses premiers cloisonnements et qu'elle atteint son maximum d'activité : c'est à droite et à gauche des faisceaux primaires, aux endroits mêmes où les sels déterminent la lignification la plus intense du métaxylème.

» Les faisceaux primaires ne présentent donc plus, sur leurs flancs, du métaxylème, mais du bois secondaire. Dans toute l'étendue de la région moyenne, les arcs de bois secondaire restent éloignés l'un de l'autre au niveau du liber primaire; il ne se forme pas d'anneau ligneux complet.

» A ces différences essentielles il convient d'ajouter que, dans la solution saline, les vaisseaux sont plus nombreux, ont un diamètre plus grand et des parois moins lignifiées.

» B. *Organes aériens.* — Les parties les plus âgées de la tige montrent, dans l'eau distillée, 9 à 12 faisceaux libéro-ligneux répartis régulièrement autour de la moelle. Deux d'entre eux, diamétralement opposés, sont beaucoup plus gros que les autres.

» Dans la solution saline on trouve un anneau continu de bois secondaire; cet anneau est plus épais aux points qui correspondent à ceux où, dans l'eau distillée, on observe les plus gros faisceaux.

» Le liber montre des différences de même ordre.

» Les feuilles présentent dans leurs nervures des différences de même sens que celles observées dans la tige. Les parties purement parenchymateuses ne présentent entre elles que des différences faibles.

» *En résumé*, la présence des sels dissous dans l'eau augmente le nombre et le diamètre des vaisseaux et retarde leur lignification dans tous les organes du Lupin.

» Elle détermine la formation d'un anneau fermé de bois, aussi bien dans la tige que dans la racine; tandis que, dans l'eau distillée, les vaisseaux

sont groupés en faisceaux isolés dont le nombre varie suivant le membre considéré.

» Elle augmente le nombre des fibres péricycliques mais retarde leur sclérification et les répartit en assises régulières.

» Elle diminue la lignification de l'endoderme de la racine et laisse prendre aux cellules de cette assise un développement plus considérable.

» Elle augmente les dimensions des cellules de la moelle et de l'écorce. »

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la composition de l'avoine.* Note de M. **Olivier de Rawton.** (Extrait.)

« ... Le péricarpe ou pellicule enveloppante du grain d'avoine renferme, au moins, trois corps que l'on peut obtenir à l'état cristallisé; l'un d'eux est le glucoside vanillique qui, oxydé par les moyens ordinaires, donne le givre de la gousse de vanille, dans la proportion de deux millièmes, environ, de l'écorce traitée. Il paraît évident que ce corps constitue le principe stimulant de l'avoine, parce que le grain décortiqué a cessé d'avoir la même influence sur le cheval, et parce que les avoines les mieux cotées, telles que la sorte noire de Bretagne, sont précisément les plus riches en vanille.

» Les maquignons normands ont coutume de substituer à la ration d'avoine, quand le cheval est ce qu'ils appellent *échauffé*, une quantité proportionnelle de racines de chiendent coupées (*triticum repens*); l'effet stimulant est absolument le même. Cependant les doses de principes gras et de matières azotées ont singulièrement diminué, si on les compare à celles de l'avoine. Or, le glucoside vanillique se retrouve dans cette racine, et il est accompagné d'un second glucoside qui, par oxydation, donne naissance à un aldéhyde développant énergiquement la senteur de la rose de Provins. »

CHIMIE AGRICOLE. — *Composition du Sarrasin.* Note de M. **Balland.**

« La culture du Sarrasin, qui couvrait en France 651 000^{ha} en 1840, occupe encore aujourd'hui à peu près la même surface; mais la production s'est sensiblement accrue, le rendement moyen à l'hectare s'étant élevé de 13^{hlit} à 17^{hlit}. La récolte de 1895 a été de 9900000^{hlit}, soit 6245000 quintaux, le poids moyen de l'hectolitre étant de 63^{kg},09. Nous n'avons pas

d'importations. Les exportations, plus fortes en 1895 que les précédentes années, n'atteignent pas 184000 quintaux.

» Après la Russie, c'est la France qui produit le plus de Sarrasin, puis viennent les États-Unis avec 5 millions et demi d'hectolitres, l'Autriche-Hongrie avec 2 millions et l'Allemagne avec 1 million.

» Les Sarrasins de Bresse, de Bretagne, du Limousin et de Normandie, qui représentent nos principaux centres de production, se tiennent de près par leurs caractères extérieurs et leur valeur alimentaire. La composition chimique offre, en effet, peu d'écarts, puisqu'elle oscille entre les données suivantes :

	Minimum pour 100gr.	Maximum pour 100gr.
Eau	13,00	15,20
Matières azotées	9,44	11,48
» grasses	1,98	2,82
» sucrées et amylacées	58,90	63,35
Cellulose	8,60	10,56
Cendres	1,50	2,46
Acidité	0,044	0,096

» Le poids moyen de 1000 grains, pris en bloc, est compris entre $17^{gr},80$ et $21^{gr},50$; mais les plus gros grains provenant du triage de chaque échantillon ont approximativement le même poids (25^{gr} pour 1000 grains).

» Le grain décortiqué à la main donne 19 à 21 pour 100 d'enveloppe et 79 à 81 pour 100 d'amande. Il y a ainsi deux fois plus d'enveloppes dans le Sarrasin que dans nos Orges indigènes; il y en a presque autant que dans nos Avoines de Bretagne. Ces enveloppes, constituées par un tégument dur et coriace, peu assimilable, donnent à l'analyse :

	Minimum pour 100gr.	Maximum pour 100gr.
Eau	8,50	13,30
Matières azotées	3,18	3,68
» grasses	0,60	0,80
» extractives	37,05	45,22
Cellulose	40,80	44,30
Cendres	1,40	1,80

» L'amande est blanche, presque dépourvue de cellulose et très assimilable; elle offre à l'alimentation les mêmes principes nutritifs que le Blé.

» Le Sarrasin, soit comme culture principale, soit en culture dérobée venant après les céréales, constitue une précieuse ressource pour l'agricul-

teur français. Il l'utilise non seulement pour son bétail mais aussi pour sa nourriture, sous forme de galettes ou de gaufres, lorsque la récolte de froment, comme c'est le cas cette année, lui fait défaut. »

M. G. **Rodier** adresse une Note relative à l'emploi du carbure de calcium contre le blak rot.

Des grappilles encore vertes d'un plant de vin blanc, de Sauternes, atteintes de blak rot, ont été saupoudrées de carbure de calcium, au commencement de septembre. Peu de jours après, on a détaché la couche de chaux laissée par le dégagement de l'acétylène, et l'on a constaté que toutes les spores de blak rot avaient disparu. Les expériences seront reprises à la saison prochaine.

M. **Guillery** adresse une Note relative aux mesures à adopter pour la préservation des nourrices, dans les établissements où l'on reçoit des enfants qui peuvent être atteints de syphilis.

A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Chimie, par l'organe de son Doyen, M. *Friedel*, présente la liste suivante de candidats pour la place laissée vacante par le décès de M. *Schützenberger* :

En première ligne	M. **Le Bel**.
En deuxième ligne	M. **Ditte**.
En troisième ligne, par ordre alphabétique	M. **A. Colson**. M. **Étard**. M. **Hanriot**. M. **Joly**. M. **Jungfleisch**. M. **Le Chatelier**. M. **G. Lemoine**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

La suite de la discussion est remise à la prochaine séance.

La séance est levée à 6 heures et demie.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 15 novembre 1897.

Traité des variations du système musculaire de l'homme et de leur signification au point de vue de l'Anthropologie zoologique, par le Dr A.-F. Le Double, Professeur d'Anatomie à l'École de Médecine de Tours. Avec une préface de M. E.-J. Marey, Membre de l'Académie des Sciences et de l'Académie de Médecine, etc. Paris, C. Reinwald, 1897; 2 vol. in-8°. (Présenté par M. Marey.)

Journal de Mathématiques pures et appliquées. Cinquième série, publiée par Camille Jordan, avec la collaboration de M. Lévy, A. Mannheim, E. Picard, H. Poincaré. Tome troisième. Année 1897. Fascicule n° 3. Paris, Gauthier-Villars et fils; 1897.

La face de la Terre, par Ed. Suess, Correspondant de l'Institut de France, etc. Traduit avec l'autorisation de l'auteur et annoté sous la direction de Emmanuel de Margerie, avec une préface par Marcel Bertrand, de l'Académie des Sciences, etc. Tome Ier. Paris, A. Collin et Cie; 1 vol. gr. in-8°. (Présenté par M. Marcel Bertrand.)

Instruments et méthodes de mesures électriques industrielles, par H. Armagnat. Paris, G. Carré et C. Naud, 1898; 1 vol in-8°. (Présenté par M. A. Cornu.)

L'intermédiaire des Biologistes, organe international de Zoologie, Botanique, Physiologie et Psychologie. Directeur: Alfred Binet. Directeur adjoint: Victor Henri. N° 1, 5 novembre 1897. Paris, Schleicher frères; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Marey.)

Revue maritime, couronnée par l'Académie française. Octobre 1897. Paris, Baudoin; 1 vol. in-8°.

Revue de Physique et de Chimie et de leurs applications industrielles. Fondée sous la direction scientifique de P. Schutzenberger. 2e année, n° 1. Paris; 1 fasc. in-8°.

Bulletin de la Société astronomique de France et Revue mensuelle d'Astronomie, de Météorologie et de Physique du globe. Novembre 1897. Paris; 1 fasc. in-8°.

La dentition des ancêtres des Tapirs, par Albert Gaudry. (Extrait du *Bulletin de la Société géologique de France.* 3e série. Tome XXV.) Paris, 1897; 1 broch. in-8°.

Recherches astronomiques. Système solaire. Système de Sirius. Les canaux de Mars, par DELAUNEY, Lieutenant-Colonel d'Artillerie de la Marine. Rochefort, 1897; 1 broch. in-8°.

Théorie mathématique de la machine à vapeur; action des parois, par M. J. NADAL, Ingénieur au Corps des Mines. (Extrait des *Annales des Mines,* septembre 1897.) Paris, Vicq-Dunod et Cie, 1897; 1 fasc. in-8°.

Transaction of the clinical Society of London. Volume the thirtieth. London, Longmans Green, 1897; 1 vol. in-8°.

ERRATA.

(Séance du 2 novembre 1897.)

Note de M. *A. Leduc,* Compressibilité des gaz, etc.

Page 647, formule (7), *au lieu de* $U = b\pi^2.10$, *lisez* $U = b\pi^2 10^4$.